

ATTI 31-32

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVIII

1961

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

VOLUME XXXI

(2° semestre 1961)



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1961

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Ferie 1961 Luglio-Agosto

NOTE DI SOCI

(Ogni Nota porta a piè di pagina la data di arrivo o di presentazione)

Matematica. — *Sull'invertibilità univoca di trasformazioni vicine a trasformazioni univocamente invertibili.* Nota ^(*) del Corrisp. GIUSEPPE SCORZA DRAGONI.

In questa Nota dimostrerò che le trasformazioni, univoche ed opportunamente differenziabili, di un solido, sferico, reale, euclideo, chiuso, pluridimensionale, in sottoinsiemi di un ambiente reale euclideo, sono univocamente invertibili, se sono abbastanza vicine ad una tal trasformazione, univocamente invertibile e sufficientemente regolare. Le ipotesi saranno formulate esattamente nel prossimo enunciato. Qui avvertirò soltanto che la vicinanza sarà del prim'ordine.

Sorvolerò su altre possibili formulazioni del teorema. Alcune sono già stabilite altrove ⁽¹⁾, con lo stesso ragionamento utilizzato qui. Ricorderò peraltro che una questione ancora più ampia è stata posta da Darbo in una discussione svoltasi nell'ambito di uno dei gruppi matematici del Consiglio nazionale delle ricerche.

Ciò premesso, ecco l'enunciato della proposizione attuale:

Le funzioni, reali ed univoche,

$$\varphi_r(x_1, \dots, x_n) \quad , \quad \chi_r(x_1, \dots, x_n) \quad (r = 1, \dots, m),$$

delle n variabili reali x_1, \dots, x_n , siano continue nel solido sferico n -dimensionale chiuso \mathfrak{S} dello spazio reale euclideo a n dimensioni ambiente S_n ; esse siano

(*) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1961.

(1) G. SCORZA DRAGONI, *Elementi di analisi matematica* (Cedam, Padova, 1961), vol. II, nn. 417, 424, 450, 470, 495.

derivabili almeno una volta in tutti i punti di \mathfrak{S} , le loro derivate prime essendo continue; e la caratteristica della matrice jacobiana

$$\frac{\partial(\varphi_1, \dots, \varphi_m)}{\partial(x_1, \dots, x_n)}$$

coincida in tutti i punti di \mathfrak{S} col numero naturale n , che non potrà superare pertanto il numero naturale m . Allora, se la trasformazione individuata dalle

$$(1) \quad y_r = \varphi_r(x_1, \dots, x_n) \quad (r = 1, \dots, m)$$

è univocamente invertibile, lo stesso accade per la trasformazione definita dalle

$$(2) \quad y_r = \chi_r(x_1, \dots, x_n) \quad (r = 1, \dots, m),$$

purché i massimi assoluti delle funzioni

$$\begin{aligned} & |\varphi_r - \chi_r| \quad (r = 1, \dots, m) \\ & \left| \frac{\partial \varphi_r}{\partial x_s} - \frac{\partial \chi_r}{\partial x_s} \right| \quad (r = 1, \dots, m; s = 1, \dots, n) \end{aligned}$$

siano abbastanza piccoli, minori di un conveniente numero reale positivo δ .

Posto, per comodità di scrittura,

$$\varphi_{r,s} = \partial \varphi_r / \partial x_s, \quad \chi_{r,s} = \partial \chi_r / \partial x_s,$$

r variando naturalmente da 1 ad m ed s da 1 ad n , osserviamo subito che le

$$(3) \quad |\varphi_r - \chi_r| < \delta \quad (r = 1, \dots, m)$$

e le

$$(4) \quad |\varphi_{r,s} - \chi_{r,s}| < \delta \quad (r = 1, \dots, m; s = 1, \dots, n)$$

implicano, con le altre ipotesi, delle condizioni di equilibratazione per le χ_r e le $\chi_{r,s}$.

Ciò premesso, nell'ambiente reale euclideo a $2n$ dimensioni S_{2n} consideriamo l'insieme chiuso e limitato τ descritto dal punto $(x_1, \dots, x_n, x'_1, \dots, x'_n)$ al variare dei punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) nel solido \mathfrak{S} .

Indichiamo poi con ε un numero reale positivo, riserbando di formulare via via le condizioni da imporgli. In sostanza si tratterà di supporlo abbastanza piccolo.

Così ε dovrà essere minore del diametro di \mathfrak{S} . Di guisa che la porzione, τ_ε , di τ , costituita da quei punti $(x_1, \dots, x_n, x'_1, \dots, x'_n)$ di τ che soddisfanno alla

$$\sum_{i=1}^n (x_i - x'_i)^2 \geq \varepsilon^2,$$

non è vuota. E la funzione continua

$$\sum_{r=1}^m \{ \varphi_r(x_1, \dots, x_n) - \varphi_r(x'_1, \dots, x'_n) \}^2$$

possiede, nell'insieme chiuso e limitato τ_ε , un minimo, μ_ε , che sarà positivo, attesa la biunivocità della trasformazione (1).

Detti p_1, \dots, p_n dei numeri naturali soddisfacenti alle

$$1 \leq p_1 < \dots < p_n \leq m,$$

indichiamo rispettivamente con $\varphi_{p_1, \dots, p_n}^*(x_1, \dots, x_n)$ e $\chi_{p_1, \dots, p_n}^*(x_1, \dots, x_n)$ i determinanti delle matrici jacobiane

$$(5) \quad \frac{\partial (\varphi_{p_1}, \dots, \varphi_{p_n})}{\partial (x_1, \dots, x_n)}$$

e

$$(6) \quad \frac{\partial (\chi_{p_1}, \dots, \chi_{p_n})}{\partial (x_1, \dots, x_n)};$$

di guisa che, attese le ipotesi, la somma

$$\sum_{p_1, \dots, p_n} |\varphi_{p_1, \dots, p_n}^*(x_1, \dots, x_n)|,$$

estesa a tutte le n -ple p_1, \dots, p_n costruite coi primi m numeri naturali, ha un minimo assoluto positivo, diciamolo ν .

Attese le (4), se il numero reale positivo δ è abbastanza piccolo, anche il minimo assoluto della somma analoga

$$\sum_{p_1, \dots, p_n} |\chi_{p_1, \dots, p_n}^*(x_1, \dots, x_n)|$$

è positivo; vale a dire, anche la caratteristica della matrice jacobiana

$$\frac{\partial (\chi_1, \dots, \chi_m)}{\partial (x_1, \dots, x_n)}$$

è uguale ad n in tutti i punti del solido \mathfrak{S} .

Indichiamo con H_{p_1, \dots, p_n} la porzione chiusa di \mathfrak{S} nella quale risulta

$$\binom{m}{n} |\varphi_{p_1, \dots, p_n}^*| \geq \nu,$$

e con K_{p_1, \dots, p_n} quella, aperta su \mathfrak{S} , nella quale risulta

$$\binom{m}{n} |\varphi_{p_1, \dots, p_n}^*| > \frac{\nu}{2},$$

di guisa che

$$\sum_{p_1, \dots, p_n} H_{p_1, \dots, p_n} = \mathfrak{S},$$

$$H_{p_1, \dots, p_n} \subseteq K_{p_1, \dots, p_n},$$

mentre nell'insieme K_{p_1, \dots, p_n} risulta altresì

$$\chi_{p_1, \dots, p_n}^* \neq 0,$$

se quel tale numero positivo δ era abbastanza piccolo.

Supponiamo ora tanto piccolo ε , che ogni punto di \mathfrak{S} con una distanza minore di $n\varepsilon$ da qualche punto di H_{p_1, \dots, p_n} appartenga a K_{p_1, \dots, p_n} . Di guisa che, se per i punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) di \mathfrak{S} risulta

$$|x_1 - x'_1| < \varepsilon, \dots, |x_n - x'_n| < \varepsilon,$$

x_1, \dots, x_n , abbiano moduli minori di ρ in ogni punto

$$(8) \quad (x_1, \dots, x_n, x'_1, \dots, x'_n, z_1, \dots, z_n)$$

di E_{p_1, \dots, p_n} soddisfacente alle limitazioni

$$(9) \quad |x_s - x'_s| < \varepsilon, \quad |z_s - \varphi_{p_s}(x'_1, \dots, x'_n)| < \varepsilon,$$

per $s = 1, \dots, n$. Nel fatto, questo significa sempre supporre che ε sia abbastanza piccolo.

Fissato ε , se è abbastanza piccolo anche δ , è lecito supporre che le derivate parziali prime di $g_{1, p_1, \dots, p_n}, \dots, g_{n, p_1, \dots, p_n}$ rispetto ad x_1, \dots, x_n abbiano moduli minori di 2ρ in ogni tal punto (8), di E_{p_1, \dots, p_n} , soddisfacente alle (9), le funzioni, $g_{1, p_1, \dots, p_n}, \dots, g_{n, p_1, \dots, p_n}$ istesse essendo poi nulle in ogni punto di E_{p_1, \dots, p_n} del tipo

$$(x'_1, \dots, x'_n, x'_1, \dots, x'_n, \chi_{p_1}(x'_1, \dots, x'_n), \dots, \chi_{p_n}(x'_1, \dots, x'_n)),$$

così come $f_{1, p_1, \dots, p_n}, \dots, f_{n, p_1, \dots, p_n}$ lo erano nei punti del tipo (7) contenuti in E_{p_1, \dots, p_n} .

In queste condizioni, se i punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) di \mathfrak{S} soddisfanno alle

$$(10) \quad |x_1 - x'_1| < \varepsilon, \dots, |x_n - x'_n| < \varepsilon,$$

senza coincidere, una almeno delle differenze

$$\chi_r(x_1, \dots, x_n) - \chi_r(x'_1, \dots, x'_n) \quad (r = 1, \dots, m)$$

deve essere diversa da zero. Nel fatto, supponiamo, se possibile, che accanto alle (10) valgano le

$$\chi_r(x_1, \dots, x_n) = \chi_r(x'_1, \dots, x'_n) \quad (r = 1, \dots, m)$$

e che i punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) siano diversi fra di loro. E supponiamo che (x'_1, \dots, x'_n) , in quanto punto di \mathfrak{S} , appartenga ad H_{p_1, \dots, p_n} . Allora tutto il segmento con gli estremi in (x'_1, \dots, x'_n) ed (x_1, \dots, x_n) appartiene a K_{p_1, \dots, p_n} . E risulta

$$\begin{aligned} x_s - x'_s &= g_{s, p_1, \dots, p_n}(x_1, \dots, x_n, x'_1, \dots, x'_n, \chi_{p_1}(x_1, \dots, x_n), \dots, \chi_{p_n}(x_1, \dots, x_n)) = \\ &= g_{s, p_1, \dots, p_n}(x_1, \dots, x_n, x'_1, \dots, x'_n, \chi_{p_1}(x'_1, \dots, x'_n), \dots, \chi_{p_n}(x'_1, \dots, x'_n)) - \\ &- g_{s, p_1, \dots, p_n}(x'_1, \dots, x'_n, x'_1, \dots, x'_n, \chi_{p_1}(x'_1, \dots, x'_n), \dots, \chi_{p_n}(x'_1, \dots, x'_n)), \end{aligned}$$

per $s = 1, \dots, n$; di guisa che una facile applicazione della formula di Taylor, o del teorema del valor medio, porge

$$|x_s - x'_s| \leq 2\rho \sum_{i=1}^n |x_i - x'_i| \quad (s = 1, \dots, n),$$

e quindi

$$\sum_{i=1}^n |x_s - x'_s| \leq 2n\rho \sum_{i=1}^n |x_i - x'_i|,$$

cosa assurda, perché i punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) sono distinti ed il numero positivo ρ è minore di $1/2 n$.

D'altra parte, se i punti (x_1, \dots, x_n) ed (x'_1, \dots, x'_n) di \mathcal{S} soddisfanno alla

$$\sum_1^n (x_s - x'_s)^2 \geq \varepsilon^2,$$

basta che il numero δ sia abbastanza piccolo, perché dalle (3) e dalla

$$\sum_1^m \{ \varphi_r(x_1, \dots, x_n) - \varphi_r(x'_1, \dots, x'_n) \}^2 \geq \mu_\varepsilon > 0,$$

segua

$$\sum_1^m \{ \chi_r(x_1, \dots, x_n) - \chi_r(x'_1, \dots, x'_n) \}^2 \geq \frac{\mu_\varepsilon}{2} > 0;$$

dove appunto la conclusione desiderata, circa la biunivocità della trasformazione rappresentata dalle (2).

Meccanica. — *Moltiplicatore critico λ_{cr} per volte autoportanti.*

Nota V del Socio GIULIO KRALL e di DOMENICO CALIGO, presentata (*) dal Socio G. KRALL.

Riportiamo ancora alcuni complementi, in particolare la considerazione del superamento del limite di proporzionalità $\sigma = \sigma_p$, importanti per le Note precedenti.

17. — *Calcolo dei λ_{cr} specifici per volte di Tipo I e II* di parametri che, per completezza, ripetiamo con più evidenza:

Tipi	h/a	a/L	h/L
Tipo I (lungo)	0,00694	0,36	0,0025
Tipo II (corto)	0,003	2,70	0,0081

Risulta con tali parametri e dalle espressioni $(26_{g,p})$, $(32_{g,p})$ di $\bar{\lambda}$ la seguente Tabella VI, per il calcolo di g_{cr} e p_{cr} .

TABELLA VI.

Valori minimi $\bar{\lambda}_{cr}$ di $\bar{\lambda}$ e corrispondenti m minimanti per volte dei Tipi I e II.

Terna	Dalla espressione	I: volte lunghe		II: volte corte		v
		$\bar{\lambda}_{cr}$	m	$\bar{\lambda}_{cr}$	m	
(23)	(26 _g)	16,929	6	18,041	20	0
		16,932		18,042		0,125
		16,937		18,043		0,3
	(26 _p)	16,004	6	17,955	20	0
		16,007		17,956		0,125
		16,012		17,957		0,3
(31)	(32 _g)	25,854	8	27,286	24	0
	(32 _p)	25,475	8	27,242	24	0

(*) Nella seduta dell'11 febbraio 1961.

Si constata facilmente dalle formule e dalla Tabella VI che il valore di ν , nell'intervallo usuale $(0, 1/3)$, non ha influenza sensibile sul minimo λ_{cr} .

Il calcolo di questi λ_{cr} torna utile qualora si vogliano valutare anche in regime tenso-flessionale le sollecitazioni principali corrispondenti ai carichi



Fig. 9.

critici; nel citato vol. ⁽⁴⁾ trovansi infatti i dati tabellari proprio per questi Tipi I e II.

In merito al più frequente Tipo I, si osservino le figg. 9-10. La prima illustra la copertura di due navate 250×25 m² dei magazzini silos-sale a S. Giuseppe di Cairo della Montecatini; la seconda, la copertura - prima del



Fig. 10.

rivestimento di terra - 150×150 m² di un serbatoio d'acqua da 80000 m³ a Napoli. Ripete, questa, precedenti realizzazioni di coperture con volte autoportanti capaci di forti rivestimenti di terra di tutta una serie di grandi serbatoi, su aree notevolissime.

18. *Caso delle volte nervate.* - Quando si tratta di spessori molto sottili e si vogliono evitare le conseguenze di deformazioni dovute a difetti costruttivi di forma o ad avvallamenti eventuali accidentali esaltati dalla viscosità, occorre elevare sempre i carichi critici. Si raggiunge lo scopo considerando irrigidimenti (o nervature) secondo le direttrici ed eventualmente secondo le generatrici.

Avviene allora che nel lavoro di deformazione flessionale W_f si ha uno spessore virtuale h_f diverso dall' h_e per W_e . Vale a dire, ammettendo un

nervamento isotropo, se è $i_m = \mathfrak{J}/\Delta$ il momento di inerzia medio ottenuto dividendo il momento di inerzia di una nervatura e lastra collaborante per il tratto interessato della nervatura stessa, lo spessore h_f da inserire in W_f è

$$h_f = \sqrt[3]{\frac{12 J}{\Delta}}$$

ed è $h_f > h_e$, con h_e identificabile con h spessore della lastra.

In verità avviene che le nervature sono frequentemente disposte secondo le sole direttrici; ne segue allora che nella stessa espressione di W_f occorre considerare l'ortotropia del nervamento con un $h_{f,1}$ rispetto alla flessione κ_1 ed un $h_{f,2}$ rispetto a κ_2 mentre per κ_{12} va preso — secondo un criterio invalso per le piastre ortotrope (cfr. op. cit. in ⁽³⁾, p. 632) — $h_{f,12}$ dato da

$$h_{f,12} = \sqrt{h_{f,1} \cdot h_{f,2}}.$$

Ora avviene che il rapporto h_f/h non ha sensibile influenza sul $\bar{\lambda}_{cr}$ quando per il calcolo di g_{cr} e di p_{cr} si prenda norma al rapporto h_f/L . Ciò risulta osservando alcuni casi, riferiti a volte lunghe, per vari valori di h_f/L , riportati nella seguente Tabella VII. È stata questa calcolata partendo dalle espressioni (26_{g,p}) e (32_{g,p}) di $\bar{\lambda}$ e sostituendo in esse, in conformità con quanto detto sopra, al fattore $(10^2 \frac{h}{a})^3$ il fattore $(10^2 \frac{h_f}{a})^3$ e, nel numeratore, al termine $(12 \pi \frac{a}{L})^4 \cdot (\frac{a}{h})^2$ che è il contributo del termine estensionale, il nuovo termine $(12 \pi \frac{a}{L})^4 \cdot (\frac{a}{h_f})^2 \cdot \frac{h}{h_f}$, ($h \leq h_f$). Naturalmente i valori per $h = h_f$ si possono ritrovare anche nelle Tabelle II, III, IV e V.

19. *Sollecitazioni critiche oltre il limite σ_p di proporzionalità.* — Siano dunque calcolati g_{cr} e p_{cr} con le (18_g), (18_p) e Tabelle II, III per le volte isolate; Tabelle IV, V per quelle continue. In base a questi carichi si calcoli la sollecitazione *principale* massima $|\sigma_{cr}|$ con T_2, S, T_1 delle (3) associate alle (4_g), (4_p), (6) e (7) o, tenendo conto della flessione, con le (3̄) e seguenti (Tabella I). Ove risulti $|\sigma_{cr}| > \sigma_p$ i g_{cr} o p_{cr} sono da considerarsi ovviamente illusori. E ciò in quanto sono calcolati con un modulo (il solito modulo) d'elasticità dei calcoli ordinari, costante, $E = E_0$ mentre, oltre σ_p , è E una funzione $E = E(\sigma)$ decrescente con σ che si annulla in $\sigma = \sigma_p$ limite di plasticità. Per uscire dall'impasse, conviene procedere nei termini seguenti: Si indichino d'ora innanzi con $g_{cr}^{(o)}, p_{cr}^{(o)}$ i valori di g_{cr}, p_{cr} calcolati per $E = E_0$, con $\sigma_{cr}^{(o)}$ la corrispondente σ_{cr} , *principale*, o comunque normativa. Si indichino invece con g_{cr}, p_{cr} e σ_{cr} i valori critici, a priori incogniti, effettivi di p, g, σ per $E(\sigma)$ in σ_{cr} , dunque per $E = E(\sigma_{cr})$. Orbene, il calcolo di σ_{cr} si può fare, come apparirà tra un momento, molto ragionevolmente, in base alla formula

$$(34) \quad \sigma_{cr} = \alpha - \pi \beta \sqrt{\frac{E_0}{\sigma_{cr}^{(o)}}}.$$

TABELLA VII.

Valori di $\bar{\lambda}_{cr}$ per volte nervate.

Dalla formula	$a/L = 0,2$; $10^3 h_f/a = 2,0$; $h_f/L = 0,004$			$a/L = 1/\pi$; $10^2 h_f/a = 2,5$; $h_f/L = 0,0080$			$a/L = 0,2$; $10^3 h_f/a = 0,4$; $h_f/L = 0,0008$		
	$h/h_f = 1$	$h/h_f = 1/3$	$h/h_f = 1/4$	$h/h_f = 1$	$h/h_f = 1/3$	$h/h_f = 1/4$	$h/h_f = 1$	$h/h_f = 1/3$	$h/h_f = 1/4$
(26 _g) (26 _p) appoggio	165,95 (4)	158,01 (4)	157,02 (4)	417,17 (4)	354,28 (4)	346,35 (4)	2,67 (6)	2,03 (4)	1,83 (4)
	144,54 (4)	137,63 (4)	136,76 (4)	364,08 (4)	308,77 (4)	301,85 (4)	2,52 (6)	1,76 (4)	1,59 (4)
(32 _g) (32 _p) incastro	204,78 (4)	165,44 (4)	160,53 (4)	659,73 (4)	472,93 (4)	433,64 (4)	3,37 (6)	2,75 (6)	2,67 (6)
	191,86 (4)	155,00 (4)	150,40 (4)	642,20 (4)	443,11 (4)	406,30 (4)	3,28 (6)	2,67 (6)	2,60 (6)

N. B. - Si ricordi che è $g_{cr} = g \lambda_{cr} = \frac{\pi}{24} \frac{E}{1-\nu^2} \cdot 10^{-6} \bar{\lambda}_{cr}$, $p_{cr} = p \lambda_{cr} = \frac{1}{6} \frac{E}{1-\nu^2} 10^{-6} \bar{\lambda}_{cr}$.

In questa, α , β sono costanti del materiale; precisamente quelle che intervengono nella nota formula di Tetmayer,

$$(35) \quad \sigma_{cr} = \alpha - \beta \frac{l}{i}$$

che si sostituisce alla formula di Eulero

$$(36) \quad \sigma_{cr} = \pi^2 \frac{E_0}{\left(\frac{l}{i}\right)^2}$$

quando $\sigma_{cr} \geq \sigma_p$. Ciò avviene specificamente per un'asta caricata di punta quando la *snellezza* l/i , rapporto tra lunghezza e raggio giratore d'inerzia della sezione resistente, è inferiore od eguale al limite, conforme alla (36), per $\sigma_{cr} = \sigma_p$,

$$\left(\frac{l}{i}\right)_p = \pi \sqrt{\frac{E_0}{\sigma_p}}.$$

Per l'acciaio di qualità è $\alpha = 5891$, $\beta = 38,18 \text{ kgcm}^{-2}$, per il calcestruzzo ($\sigma_R = 400 \text{ kgcm}^{-2}$) secondo nostre valutazioni empiriche ma accettabili, è $\alpha = 400$, $\beta = 2,179 \text{ kgcm}^{-2}$. Per i vari altri materiali si confronti qualsiasi manuale di ingegneria, in particolare ⁽³⁾, p. 566.

La formula (34) si può giustificare abbastanza bene, qui basti rilevare che, riferendola all'asta caricata di punta, quindi ponendo in essa $\sigma_{cr}^{(o)}$ dato dalla (36), si ha proprio la (35), cioè, così la si chiama, *la retta di Tetmayer* che, nel piano $(\sigma, l/i)$, si sostituisce all'*iperbole di Eulero*, corrispondente alla detta (36).

Noto σ_{cr} , poichè T_2, S, T_x sono indipendenti dal modulo E , si calcola il g_{cr} o p_{cr} effettivo in base alle formule

$$(37_g) \quad g_{cr} = g_{cr}^{(o)} \frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{cr}^{(o)}},$$

$$(37_p) \quad p_{cr} = p_{cr}^{(o)} \frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{cr}^{(o)}}$$

le σ nella (37_g) essendo ovviamente *sollecitazioni principali* o comunque determinanti per distribuzioni come g ; nella (37_p), per distribuzioni come p .

Occorre appena rilevare che la (34) equivale ad aver introdotto per $\sigma \geq \sigma_p$ il modulo variabile

$$(38) \quad E(\sigma) = \frac{\sigma(\alpha - \sigma)^2}{\pi^2 \beta^2} \quad (\sigma \geq \sigma_p)$$

e ad aver fatta la posizione spontanea

$$(39) \quad \frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{cr}^{(o)}} = \frac{E(\sigma_{cr})}{E_0}.$$

Naturalmente, se è $\sigma_{cr} \geq \sigma_p$ in una zona della struttura, può non esserlo, anzi non lo è, nel resto della stessa, sicchè l'ammissione che sia $E = E(\sigma_{cr})$ ovunque può sorprendere sulle prime. A parte il fatto che il superamento si verifica sempre in una zona *importante* per la stabilità, va osservato che, in

ogni caso, con riguardo al principio variazionale (8), poichè è $0 \leq E(\sigma) \leq E_0$ per $\sigma \geq \sigma_p$, il λ_{cr} che si trova per $E(\sigma) < E_0$ dappertutto, chiamato λ_{cr} effettivo, è sempre inferiore al λ_{cr} vero per $E(\sigma) < E_0$ localizzato. Ciò è evidentemente a vantaggio della sicurezza e non infirma sensibilmente l'economia delle deduzioni.

20. *Esempi numerici.* - Ciò posto, passiamo ad alcuni brevi esempi numerici per illustrare quanto precede e giustificare le diffuse premesse della Nota I, II sul calcolo di T_2 , S , T_1 anche per i regimi tensoflessionali qui trascurati, nel calcolo degli enti globali W ed λ_{22}^* , ma non trascurabili invece, in taluni casi, nel calcolo del valor locale della costrizione σ del materiale al cui superamento o meno di σ_p , in ultima analisi, viene riferito il carattere, illusorio o veritiero, del λ_{cr} .

a) *Volta isolata (in cemento armato)* - Sia $L = 20,00$ m, $a/L = 0,20$, $10^2 h/a = 1,0$; assumiamo $E = 2,0 \cdot 10^6$ tm $^{-2}$, $\nu = 0,20$. Si ha perciò: $a = 4$ m, $h = 4$ cm, $1/(1 - \nu^2) = 1,04$ e, dalla Tabella II, $\bar{\lambda}_{cr} = 25,21$; la (18_g) fornisce $g_{cr} = \pi/24 \cdot 1,04 \cdot 2,0 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6} \cdot 25,21 = 6,86$ tm $^{-2}$.

Verifichiamo la σ_{cr} per T_1 al vertice ($\psi = 0$), in mezzeria ($\xi = 1/2$). Applicando le (3), poichè da (4_g) e (6) segue $t_1(0) = -2,00$; $m(1/2) = L^2/8 = 50,0$ m 2 , risulta $|\sigma_{cr}| = T_1 : h = |6,86 : 4,0 \cdot 50,0 \cdot (-2,0) : 0,04| = 4288$ tm $^{-2} \cong 430$ kgcm $^{-2}$. Ammesso, ora ed in quanto segue, che sia $\sigma_p = 150$ kgcm $^{-2}$, non resta che applicare l'indice (o) - come faremo sempre per ogni ente in regime oltre σ_p - al valore sopracalcolato e scrivere $\sigma_{cr}^{(o)} = 430$ kgcm $^{-2}$. Applicando la (34) con $\alpha = 400,0$, $\beta = 2,179$ kgcm $^{-2}$, risulta $\sigma_{cr} = 400 - \pi \cdot 2,179 \cdot (2,0 \cdot 10^5 : 430)^{1/2} = 252$ kgcm $^{-2}$. Pertanto, in virtù di (37_g), il g_{cr} effettivo è $6,86 \cdot 252 : 430 = 4,02$ tm $^{-2}$.

Oltre a σ_{cr} al vertice occorre verificare ciò che avviene al tirante di bordo. Per questo si ha, applicando la (6'), per $g = g_{cr}^{(o)}$ un tiro $Z_{cr}^{(o)} = g_{cr}^{(o)} (L/2)^2 = 6,86 \cdot 10,0^2 = 686$ t. Da qui, posto che il dimensionamento sia stato fatto come per la volta per un carico $g = 0,500$ tm $^{-2}$ e con $\sigma_f = 1200$ kgcm $^{-2}$, con che il tirante viene ad avere una sezione resistente $A_f = \frac{gL^2}{4} : \sigma_f = 41,7$ cm 2 , si ha una sollecitazione critica del ferro $\sigma_{cr}^{(o)} = \sigma_f \cdot \lambda_{cr}^{(o)} = 1200 \cdot 6,86 : 0,500 = 16464$ kgcm $^{-2} > \sigma_p \cong 5891 - 80 \cdot 38,18 = 2837$ kgcm $^{-2}$, posto che nel caso specifico la (35) sia valida per $l/i^2 \leq 80$. Appare quindi assai più rilevante il superamento di σ_p per il ferro del tirante che non per il calcestruzzo dal vertice. Se si adopera la (34), tanto per fissare l'attenzione su un $E(\sigma)$, con $\alpha = 5891$, $\beta = 38,18$, $E_0 = 2,1 \cdot 10^6$ kgcm $^{-2}$, risulta $\sigma_{cr} = 5891 - \pi \cdot 38,18 (2,1 \cdot 10^6 : 16464)^{1/2} = 4536$ kgcm $^{-2}$ con che il g_{cr} scende sotto al valore trovato con riguardo al vertice, precisamente (per la (37_g)) $g_{cr} = 6,86 \cdot 4536 : 16464 = 1,89$ tm $^{-2}$; tutto ciò naturalmente se il tirante non cede prima di arrivare a questo σ_{cr} tanto elevato.

b) Consideriamo una volta continua su più campate del Tipo I. - Sia $L = 25,00$ m, $a/L = 0,36$, $h/L = 0,0025$ quindi $a = 9,00$ m, $h = 6,25$ cm. Assumiamo ancora $E = 2,0 \cdot 10^6$ tm $^{-2}$, $\nu = 0,20$, $1/(1 - \nu^2) = 1,04$. Si ha

dalla Tabella VI, $\lambda_{cr} = 25,854$ e quindi (cfr. (18_g)) $g_{cr} = \pi/24 \cdot 1,04 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 10^{-6} \cdot 25,854 = 7,039 \text{ tm}^{-2}$. Qui la σ_{cr} va verificata all'incastro dove il tirante di bordo diviene un puntone. Se si adoperano le (7') si ha un $Z_{cr} = -g_{cr} L^2 \cdot 1/6 = -7,039 \cdot 25,00^2 : 6 = -733 \text{ t}$. Posto che il puntone di bordo sia stato dimensionato con $\sigma_b = 50 \text{ kgcm}^{-2}$ per un $g = 0,400 \text{ tm}^{-2}$, sarà $\lambda_{cr}^{(0)} = 7,039 : 0,400 = 17,60$ e quindi $\sigma_{cr}^{(0)} = \sigma_b \cdot \lambda_{cr}^{(0)} = 880 \text{ kgcm}^{-2} > \sigma_p = 150 \text{ kgcm}^{-2}$. Pertanto la (34) porge $\sigma_{cr} = 400 - \pi \cdot 2,179 \cdot (2,0 \cdot 10^5 : 880)^{1/2} = 297 \text{ kgcm}^{-2}$, sicchè il moltiplicatore critico effettivo è $\lambda_{cr} = 17,60 \cdot 297 : 880 = 5,94$, e quindi $g_{cr} = 5,94 \cdot 0,400 = 2,38 \text{ tm}^{-2}$, con un $\sigma_{cr} = 297 \text{ kgcm}^{-2}$, se in questi intorni della sollecitazione il calcestruzzo mantiene il comportamento elastico.

Valutando σ_{cr} all'incastro ($\xi = 0, \psi = 90^\circ$) avvalendosi della soluzione flessionale, la Tabella I dà $t_1 = 31,32$ e le (3) $T_1 = \frac{g_{cr}^{(0)}}{a} \tilde{m}(0) \cdot t_1(90^\circ) = (7,039 : 9,00) \cdot (-25,0^2 : \pi^2) \cdot (2 : \pi) \cdot 31,32 = -987 \text{ tm}^{-1}$. Sia previsto uno spessore degradante, mentre ψ decresce da 90° a 75° , da $h = 12,00 \text{ cm}$ a $6,25 \text{ cm}$, variazione che influisce poco sui dati della Tabella I (desunti per $h = \text{cost.}$ su tutta la direttrice). Si avrà pertanto $\sigma_{cr}^{(0)} = 987 : 0,12 = 8225 \text{ tm}^{-2} = 822,5 \text{ kgcm}^{-2}$; da qui, procedendo come prima, si arriva pressappoco allo stesso g_{cr} .

c) Si consideri infine una *volta metallica nervata isolata*: $L = 10,00 \text{ m}$, $a/L = 0,20$, $h_f/a = 0,004$, $h/h_f = 1/4$; sia $E = 2,1 \cdot 10^7 \text{ tm}^{-2}$, $\nu = 1/3$. È, pertanto: $a = 2,00 \text{ m}$, $h_f = 0,80 \text{ cm}$, $h = 0,20 \text{ cm}$, $1/(1 - \nu^2) = 1,125$; dalla Tabella VII, con riguardo a distribuzioni come p , risulta $\lambda_{cr} = 1,59$. Si ha, $p_{cr} = 1/6 \cdot 1,125 \cdot 2,1 \cdot 10^7 \cdot 10^{-6} \cdot 1,59 = 6,26 \text{ tm}^{-2}$. Sia $p_0 = 0,800 \text{ tm}^{-2}$ con che al mezzo, avvalendosi delle (3), (4_p) e (6), sia ha, in $\psi = 90^\circ$, $T_1 = (0,800 : 2,00) \cdot (10,00^2 : 8) \cdot 3,00 = 15,0 \text{ tm}^{-1} = 150 \text{ kgcm}^{-1}$, $\sigma^{(0)} = T_1 : h = 150 : 0,20 = 750 \text{ kgcm}^{-2}$ e, da (37_p), $\sigma_{cr} = (6,26 : 0,800) \cdot 750 = 5869 \text{ kgcm}^{-2} > \sigma_p$.

Si ha, in conformità con la (34), chiamando con $\sigma_{cr}^{(0)}$ il valore sopra calcolato, $\sigma_{cr} = 5891 - \pi \cdot 38,18 \cdot 18,91 = 3623 \text{ kgcm}^{-2}$. Da qui, $p_{cr} = 6,26 \cdot 3623 : 5869 = 3,86 \text{ tm}^{-2}$, $\lambda_{cr} = 3,86 : 0,800 = 4,83$.

Ove si preveda un rinforzo ai bordi nel rapporto 3 : 2 rispetto al vertice, pensando che non venga però alterato il $\lambda_{cr}^{(0)}$ si trova $\sigma_{cr} = 5891 - \pi \cdot 38,18 \cdot 23,17 = 3112 \text{ kgcm}^{-2}$.

Osservazione. — Come si vede da questi esempi, le $\sigma_{cr}^{(0)}$ critiche risultano sempre elevatissime e perdono quindi significato se non si tien conto della variabilità del modulo d'elasticità. Ciò è frequente per le strutture in cui, come nella attuale, con W_f gioca W_s (tanto prevalente) attraverso l'increspatura, data dalla coppia di interi (m, n) . In merito non sempre si è avvertiti e si ricade allora facilmente in quei medesimi inganni (gli stessi richiami di Navier furono ripetuti invano!) in cui ha tratto, per molto tempo, la formula di Eulero appena la *snellezza*, nel caso di un'asta il rapporto l/i , scendeva sotto ad un certo limite legato al σ_p quindi specifico per ogni materiale.

Concludendo, finalmente, queste lunghe pagine, ci è gradito esprimere i nostri ringraziamenti più vivi alla dott. Mengotti-Marzolla per la valida

collaborazione data nelle lunghe sistematiche esplorazioni numeriche che hanno consentito di vedere qualcosa di nuovo nell'oscurità della problematica qui trattata, ma non certo esaurita. Resta in particolare da trarre dal principio variazionale (8) le euleriane evitate (salvo casi particolari sia pur notevoli che in ogni circostanza possibile abbiamo messe alla prova) attraverso il metodo diretto. Queste euleriane, particolarizzate per $R = \text{cost.}$, debbono coincidere con le equazioni alle variazioni che Flügge, v. Mises, Timoshenko hanno scritte direttamente da quelle del Love per le lastre curve, con riguardo agli involucri cilindrici circolari (chiusi) ed a semplici ed importantissime condizioni di carico (sforzo assiale, pressione uniforme, flessione, torsione). Queste verifiche ed un riferimento più esteso alle condizioni di carico, costituiscono una serie di problemi, tutti di attualità, su cui, sia pur non subito, ritorneremo.

Chimica. — *Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico* (*). Nota (**) di GIULIO NATTA, IVANO W. BASSI e PAOLO CORRADINI, presentata dal Socio G. NATTA.

In una Nota sul « Journal of Polymer Science » [1] era stata da noi proposta, in analogia con quanto trovato per il poli-1,2-butadiene sindiotattico, una cella elementare e un modo di impacchettamento delle macromolecole del polivinilcloruro, che rendeva conto dei pochissimi riflessi che si osservavano sugli spettri di diffrazione dei raggi X di campioni preparati, su scala industriale, per via radicalica.

Recentemente, mediante diversi sistemi catalitici, sono stati ottenuti presso il Politecnico di Milano [2] ed altri laboratori [3] polimeri del cloruro di vinile a cristallinità più elevata di quella dei polivinilcloruri di produzione industriale.

Tali polimeri hanno permesso una assai più accurata indagine strutturale, nonostante, in generale, i campioni esaminati, per il loro basso peso molecolare, non si prestino facilmente a dare fibre orientate.

SPETTRI X DI CAMPIONI DIVERSI DI CLORURO DI POLIVINILE.

Nella fig. 1 sono confrontati gli spettri di diffrazione dei raggi X registrati con un contatore di Geiger di un campione di cloruro di polivinile commerciale (Vipla Montecatini) e di un campione di cloruro di polivinile avente un buon grado di cristallinità.

La cristallinità di quest'ultimo campione, misurata approssimativamente da un confronto della intensità totale diffratta sotto forma di righe con quella diffratta sotto forma di bande slargate, risulta dell'ordine del 25 %.

Non è stato possibile ottenere direttamente fibre orientate di questo tipo di polivinilcloruro date le scadenti proprietà meccaniche presentate dai campioni esaminati a causa del loro basso peso molecolare (~ 5.000). Miscelando intimamente, per dissoluzione in tetraidrofurano bollente, un polivinilcloruro poco cristallino ad alto peso molecolare, con una uguale quantità di polivinilcloruro molto cristallino a basso peso molecolare [2] ed evaporando il solvente, si ottengono lamine che possono essere stirate in acqua bollente. Anche i cristalliti del polivinilcloruro a basso peso molecolare si

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Soc. Montecatini.

(**) Pervenuta all'Accademia il 27 luglio 1961.

orientano in modo da avere l'asse della catena polimerica parallelo alla direzione di stiro ed il grado di orientamento è soddisfacente.

Nella fig. 2 è mostrato uno spettro fornito da una fibra così ottenuta.

È possibile osservare una decina di riflessioni equatoriali (mentre un campione di polivinilcloruro commerciale non dà più di quattro riflessi, e molto più diffusi) e numerose altre riflessioni sugli strati (che non si osservano praticamente nei campioni di polivinilcloruro commerciale).

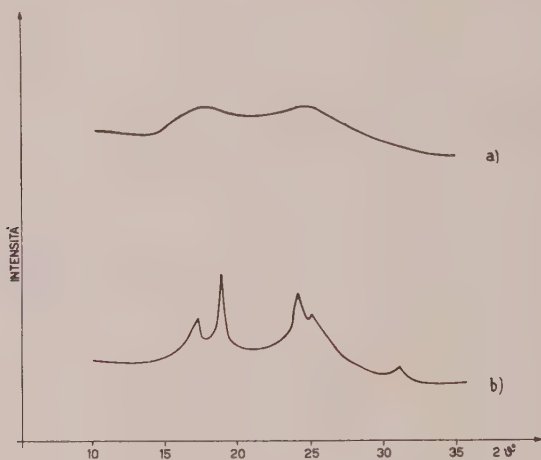


Fig. 1. - Confronto fra gli spettri di diffrazione dei raggi X (Cu, $K\alpha$) registrati con un contatore di Geiger di: *a*) polivinilcloruro di produzione industriale (Vipla Montecatini); *b*) polivinilcloruro ottenuto secondo (2).

Da tale spettro è stata possibile una ricostruzione accurata del reticolo reciproco del polimero. I quattro riflessi equatoriali più intensi hanno gli stessi indici già attribuiti [1] al cloruro di polivinile commerciale, pur corrispondendo a distanze reticolari leggermente più basse. Anche i riflessi presenti sugli strati sono interpretabili sulla base del gruppo spaziale precedentemente descritto. È confermata infatti l'assenza, negli spettri dei campioni da noi esaminati, dei riflessi proibiti per il gruppo spaziale $Pcam$ (D_{2h}^{11}) (erroneamente riportato $Pacm$ in [1]). Nella Tabella I sono confrontate distanze reticolari calcolate ed osservate per i diversi riflessi. Le distanze reticolari calcolate corrispondono ad una cella di assi:

$$\begin{aligned} a &= 10,40 \pm 0,10 \text{ \AA} & b &= 5,30 \pm 0,05 \text{ \AA} ; \\ c &= 5,10 \pm 0,05 \text{ \AA} \text{ (asse della catena)} \end{aligned}$$

Da tale cella si calcola una densità delle regioni cristalline pari a $1,48 \text{ g/cm}^3$, ammettendo che in essa siano contenute 4 unità monomeriche.

È molto probabile tuttavia che campioni a più elevato grado di ordine sterico intermolecolare possano presentare una densità anche maggiore delle regioni cristalline.

Noi stessi abbiamo riscontrato una notevole variabilità delle distanze reticolari osservate in campioni provenienti da prove diverse di polimerizzazione; variabilità che si riflette nelle distanze reticolari fornite in letteratura da autori diversi (Tabella II).



Fig. 2. — Spettro di fibra fornito, per stiro a caldo, da una lamina ottenuta da una miscela di polivinilcloruro ad alto peso molecolare e poco cristallino, con un campione di polivinilcloruro a basso peso molecolare molto cristallino.

CALCOLO DELLA STRUTTURA.

Il calcolo dei fattori di struttura è stato fatto sulla base del gruppo spaziale *Pc* *a m* che impone alla catena la simmetria *tcm* [4]. La catena è stata assunta planare, con angoli $C-\hat{C}-C$ tutti eguali e pari a 112° . Gli angoli $C-\hat{C}-Cl$ sono stati assunti tetraedrici. Sotto i vincoli imposti dal gruppo spaziale, l'unica variabile sulla quale si può operare, per ottenere il miglior accordo tra intensità sperimentali ed osservate, è una traslazione lungo *b*. Gli atomi di

carbonio e di cloro delle quattro unità monomeriche $(-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-)$ contenute nella cella elementare, debbono infatti essere poste in posizione speciale, essendo 8 le posizioni equivalenti di coordinate generiche x, y, z . Data la simmetria delle macromolecole cristalline le posizioni spaziali possibili per gli atomi C_1 (CH_2), C_2 (CH) e Cl saranno pertanto [5]:

$$C_1 \text{ in } c \left(\frac{1}{4}, y_1, 0 \right)$$

$$C_2 \text{ in } d \left(\frac{1}{4}, y_2, \frac{1}{4} \right)$$

$$\text{Cl in } d \left(x_3, y_3, \frac{1}{4} \right).$$

TABELLA I.

Confronto fra le distanze reticolari calcolate e quelle osservate sullo spettro di fibra del polivinilcloruro cristallino (la riflessione (002) è stata osservata facendo oscillare la fibra in modo da portare le riflessioni con $\xi \cong 0$ sull'equatore del film).

$h\ k\ l$	$d\ \text{calc}$ (Å)	$d\ \text{oss}$ (Å)	$h\ k\ l$	$d\ \text{calc}$ (Å)	$d\ \text{oss}$ (Å)
0 1 0	5,31	—	4 0 1	2,32	—
2 0 0	5,20	5,21	1 2 1	2,30	2,30
1 1 0	4,73	4,72	2 2 1	2,15	2,14
2 1 0	3,72	3,72	4 1 1	2,13	—
3 1 0	2,90	2,90	3 2 1	1,95	—
0 2 0	2,66	—	5 1 1	1,81	1,81
4 0 0	2,60	2,60	4 2 1	1,75	—
1 2 0	2,57	—	1 3 1	1,65	—
2 2 0	2,36	—	6 0 1	1,64	—
4 1 0	2,33	2,33	2 3 1	1,59	1,59
3 2 0	2,11	2,12	6 1 1	1,57	—
5 1 0	1,94	—	5 2 1	1,56	—
4 2 0	1,86	1,87	3 3 1	1,51	—
0 3 0	1,77	1,76	0 0 2	2,56	2,56
1 3 0	1,75		0 1 2	2,31	2,27
6 0 0	1,73	—	2 0 2	2,30	
2 3 0	1,69	—	1 1 2	2,25	
6 1 0	1,65	—	2 1 2	2,11	—
5 2 0	1,64	—	3 1 2	1,92	1,85
3 3 0	1,58	—	0 2 2	1,84	
4 3 0	1,46	—	4 0 2	1,83	
6 2 0	1,45	—	1 2 2	1,82	—
7 1 0	1,43	—	2 2 2	1,74	—
2 0 1	3,65	3,64	4 1 2	1,73	—
1 1 1	3,47		3 2 2	1,63	1,62
2 1 1	3,01	2,99	5 1 2	1,55	—
3 1 1	2,52	2,52	4 2 2	1,51	—

TABELLA II.

Confronto fra le distanze reticolari più rilevanti, riportate da vari Autori, per il polivinilcloruro cristallino.

Int.	A	d (Å)	Int.	B	d (Å)	C	Int.	D	d (Å)	Int.	E	d (Å)	Int.	F	d (Å)
<i>m</i>		5,16	<i>mf</i>		5,21	5,27	<i>m</i>		5,2	8		5,3	<i>m</i>		5,39
<i>f</i>		4,66	<i>f</i>		4,72	5,08	<i>m</i>		4,7	10		4,75	<i>m</i>		4,74
<i>m</i>		3,65	<i>mf</i>		3,72	4,63	<i>f</i>		3,5	6 diff.		3,60	<i>d</i>		3,74
<i>m</i>		3,44	<i>mf</i> diff.		3,47	3,65	diff.		2,9	2 /		2,90	<i>d</i> diff.		3,50
<i>m</i>		2,84	<i>m</i>		2,90	2,85	<i>d</i>		2,5	1		2,58	<i>d</i>		2,94
<i>d</i>		2,56	<i>dd</i>		2,60	2,31	<i>d</i>		2,2	2		2,29			
<i>m</i>		2,28	<i>md</i>		2,33	2,26									
<i>d</i>		2,07	<i>d</i>		2,12	2,06									

A) P. H. BURLEIGH, « J.A.C.S. », 82, 749 (1960).

B) Dati da noi trovati sullo spettro di fibra, vedi Tabella I.

C) V. S. ETLIS, K. S. MINSKER, E. E. KYLOV and D. N. BORT, « Polymer Sci. U.R.S.S. », 1 (3), 557 (1960); traduzione in Inglese, Pergamon Press, London.

D) D. M. WHITE, « J.A.C.S. », 82, 5678 (1960).

E) E. J. VANDEMBERG, Hercules Powder Co., 19 aprile 1956, Brev. U.S.A. 579139.

F) G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 20, 251 (1956).

Le restrizioni dipendenti dall'aver fissato, peraltro ragionevolmente, gli angoli di valenza non hanno praticamente effetto sul calcolo delle intensità nell'ambito della porzione di reticolo reciproco osservata.

Nella Tabella III sono fornite le coordinate che hanno dato il miglior accordo tra intensità sperimentali ed osservate. Nella Tabella IV sono riportati i valori delle intensità calcolate per i riflessi $h k 0$, $h k 1$ e $h k 2$ sino a $2 \sin \vartheta \cong 1,0$ (Cu, $K\alpha$), non corretti per alcun fattore termico, con a fianco le intensità sperimentalmente osservate.

TABELLA III.

Coordinate della unità strutturale indipendente del polivinilcloruro cristallino.

	x/a	y/b	z/c
CH ₂250	.975	.000
CH250	.136	.250
Cl390	.325	.250

DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

Mentre le coordinate centesimali x e z del modello proposto in questo lavoro sono praticamente coincidenti con quelle postulate in precedenza [1], le coordinate y di quest'ultimo modello corrispondono a quelle indicate nel precedente lavoro a meno di una traslazione della intera molecola lungo l'asse b di $\cong 0,075$ (in unità $\Delta y/b$). Nel precedente modello [1], in mancanza di dati sperimentali che permettessero di fissare con precisione le coordinate y degli atomi della unità strutturale indipendente, si era supposto che ciascun atomo di cloro fosse equidistante da 4 atomi di cloro di molecole adiacenti. Il modello ottenuto, mostrato in fig. 3, non giustifica questa supposizione.

Negli strati di macromolecole le cui catene sono contenute nello stesso piano di simmetria con traslazione lungo c , l'impacchettamento è determinato da contatti Cl...CH₂ di 3,96 Å; mentre la giustapposizione di successivi strati antiparalleli nella direzione perpendicolare a tale piano è determinata da contatti Cl...Cl di 3,91 Å e Cl...CH₂ di 4,26 Å. In effetti il raggio di Van der Waals di un atomo di cloro è inferiore a quello di un gruppo metilenico [6].

TABELLA IV.

Confronto fra le intensità calcolate e le intensità osservate del polivinilcloruro sindiotattico cristallino. (Nel computo delle intensità abbiamo tenuto conto del fattore di Lorentz e di polarizzazione per cristallo singolo e delle molteplicità dei piani riflettenti per uno spettro di fibra secondo la relazione; $n(h k 0) : n(h k l) : n(h 0 0) : n(h 0 l) = 1 : 1 : 0,5 : 0,5$. Non è stata applicata alcuna correzione per i moti di agitazione termica (Cu, $K\alpha$).

$h k l$	2 sen ϑ	Int. calc. relativa	Int. osservata	$h k l$	2 sen ϑ	Int. calc. relativa	Int. osservata
0 1 0	0,290	4	—	3 1 1	0,612	80	<i>dd</i>
2 0 0	0,296	141	<i>mf</i>	4 0 1	0,665	23	—
1 1 0	0,326	695	<i>f</i>	1 2 1	0,671	129	<i>md</i>
2 1 0	0,414	277	<i>mf</i>	2 2 1	0,718	95	<i>d</i>
3 1 0	0,532	190	<i>m</i>	4 1 1	0,724	8	—
0 2 0	0,570	25	—	3 2 1	0,791	34	—
4 0 0	0,593	30	} <i>dd</i>	5 1 1	0,852	131	<i>dd</i>
1 2 0	0,600	43		4 2 1	0,882	8	—
2 2 0	0,656	33	—	1 3 1	0,933	2	—
4 1 0	0,662	221	<i>md</i>	6 0 1	0,939	51	—
3 2 0	0,731	189	<i>d</i>	2 3 1	0,969	124	<i>dd</i>
5 1 0	0,797	4	—	6 1 1	0,983	19	—
4 2 0	0,829	101	<i>dd</i>	5 2 1	0,988	73	—
0 3 0	0,871	80	<i>dd</i>	3 3 1	1,022	1	—
1 3 0	0,884	1	—	0 1 2	0,669	139	} <i>m</i>
6 0 0	0,890	75	—	2 0 2	0,672	17	
2 3 0	0,919	4	—	1 1 2	0,685	504	
6 1 0	0,936	3	—	2 1 2	0,731	<1	—
5 2 0	0,942	23	—	3 1 2	0,803	103	} <i>dd</i>
3 3 0	0,977	3	—	0 2 2	0,838	109	
4 3 0	1,055	83	—	4 0 2	0,845	120	
6 2 0	1,061	2	—	1 2 2	0,849	11	—
7 1 0	1,078	99	—	2 2 2	0,886	6	—
2 0 1	0,422	556	} <i>mf</i>	4 1 2	0,894	26	—
1 1 1	0,444	487		3 2 2	0,946	196	<i>d</i>
2 1 1	0,513	132	<i>d</i>	5 1 2	0,998	2	—
				4 2 2	1,024	12	—

CONCLUSIONI.

Viene confermata per il cloruro di polivinile, una struttura sindiotattica della catena. La conformazione della catena trovata è planare e corrisponde a uno dei due minimi non equivalenti di energia potenziale calcolati per il corrispondente polimero sindiotattico del propilene [7]. È interessante osservare come la conformazione assunta dalla catena del polivinilcloruro (simmetria tcm), è molto diversa da quella assunta allo stato cristallino dal polipropilene ($s2$) (fig. 4).

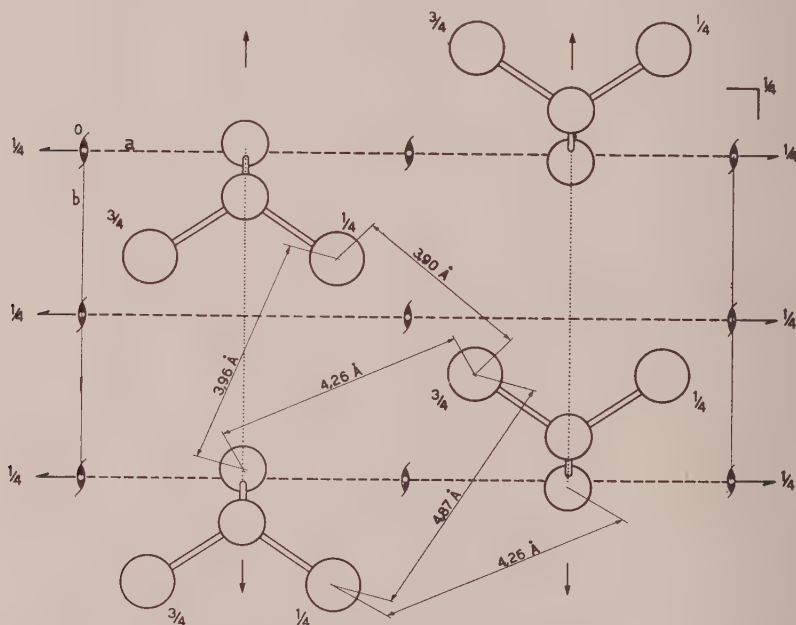


Fig. 3. - Proiezione su (001) della struttura del polivinilcloruro sindiotattico cristallino.

Ciò corrisponde ragionevolmente al fatto che assume preferenzialmente una conformazione «gauche» una sequenza C—C—C—Cl piuttosto che una sequenza C—C—C—C [8]. Gli atomi di Cl sono infatti meno ingombranti di gruppi metilici o gruppi metilenici [6].

Viene osservata inoltre una certa variabilità delle dimensioni equatoriali della cella (soprattutto della costante a) in funzione del metodo di preparazione del campione. Ciò è certamente in relazione con difetti di tassaia presenti lungo la catena, sopportati dal reticolo con dilatazione della cella. Infatti i campioni di polivinil cloruro preparati con processi radicalici a basso grado di stereospecificità presentano sistematicamente costanti della cella più grandi.

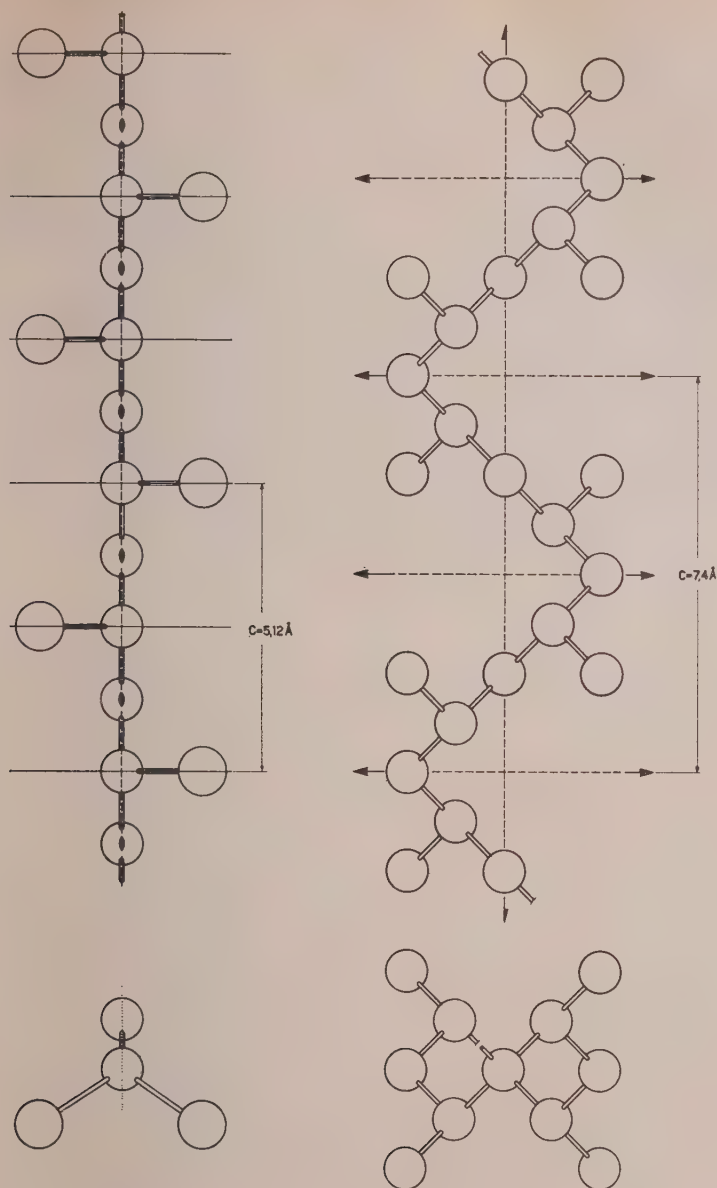


Fig. 4. - Proiezioni in un piano parallelo ed in un piano normale all'asse della catena polimerica delle macromolecole del polivinilcloruro e del polipropilene (a destra) sindiotattici cristallini.

Un fenomeno analogo è stato osservato da alcuni ricercatori per il polietilene [9], con dilatazione della cella in funzione del numero di ramificazioni presenti lungo la catena e dipendenti dal metodo di preparazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, « Journal Polymer Sci. », 20, 251 (1956).
- [2] G. NATTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, lavoro in corso di pubblicazione.
- [3] P. H. BURLEIGH, « Journal Am. Chem. Soc. », 82, 749 (1960); D. M. WHITE, *ibid.*, 82, 5678 (1960); E. J. VANDEMBERG, Hercules Powder Co. 19 aprile 1956 Brev. U.S.A. 579139; U. S. ETLIS, K. S. MINSKER, E. E. RYLOV e D. N. BORT, « Polymer Science U. S.S.R. », traduzione in Inglese, Pergamon Press, London, 1 (3) 557 (1960).
- [4] P. CORRADINI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 28 (8), 1 (1960).
- [5] « Int. Tables for X-ray-Crystallography » 1, p. 145, The Kynoch press, Birmingham (1952).
- [6] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 3rd Edition, pp. 260-261, Cornell University Press, Ithaca (1960).
- [7] G. NATTA, « Makromol. Chemie », 35, 93 (1960); G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO e A. ZAMBELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 28 (8) 539 (1960); G. NATTA, P. CORRADINI e P. GANIS, « Makromol. chemie », 39, 238 (1960).
- [8] S. KRIMM, « Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung », 2, 125 (1960); YONEZO MORINO e KÔZO KUCHITSU, « J. Chem. Physics », 28, 175 (1958).
- [9] E. R. WALTER e F. P. REDING, « Journal Polymer Sci. », 21, 561 (1956); R. M. EICHHORN, *ibid.*, 31, 197 (1958).

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Analisi matematica. — *Sopra una classe di problemi al contorno per le equazioni integro-differenziali a derivate totali nel senso di Picone.* (A Mauro Picone nel suo 75° compleanno). Nota (*) di DEMETRIO MANGERON e L. E. KRIVOŠEIN, presentata dal Socio M. PICONE.

1. In una delle Sue Memorie pubblicata nelle «Annales Scientifiques de l'Université de Jassy» [1] e diventata rapidamente classica, l'illustre accademico linceo M. Picone formula e risolve una vasta mole di problemi interessanti la Fisica Matematica, utilizzandovi la nozione di derivata totale $Du \equiv u'$ di una funzione $u(x_1, x_2, \dots, x_{2n})$, definita tramite

$$(1) \quad Du \equiv u' = \frac{\partial^{2n} u}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_{2n}}.$$

Prendendo le mosse da certe equazioni alle derivate totali che si riducono da un altro punto di vista alle equazioni a derivate parziali con le caratteristiche reali multiple, uno degli Autori della presente Nota ha formulato per primo ed anche risolto in una serie di casi [2]–[5] il problema al contorno

$$(2) \quad [A(x)u' + \lambda B(x)u]' + \lambda [B(x)u' + C(x)u] = 0, \quad u|_{FR} = 0, \quad R(x_i^* \leq x_i \leq x_i^{**}), \quad (i = 1, \dots, 2n)$$

la cui novità consiste nel fatto che R è un dominio rettangolare a $2n$ dimensioni.

Numerosi scienziati hanno ripreso poscia alcuni dei lavori citati qui sopra, studiando sia vari problemi al contorno e sviluppi in serie di autofunzioni corrispondenti alle equazioni non ellittiche considerate [6]–[9], sia procedendo alla risoluzione dei problemi al contorno per diversi operatori più generali a derivate parziali [10].

Ia. V. Bykov e L. E. Krivošein [11], [12] e poi L. E. Krivošein e D. Mangeron [13], [14] hanno studiato in una serie di lavori pubblicati nel «Bollettino dell'Istituto Politecnico di Iasi» (Jassy) negli ultimi tempi numerosi problemi, tra cui anche certi problemi al contorno riferentisi alle equazioni integro-differenziali.

Nel presente lavoro si espongono succintamente, riservando i dettagli per un altro periodico, i risultati concernenti il problema di determinazione delle funzioni appartenenti allo spazio $C_{2n}[a, c] \times [b, d]$ e che sono soluzioni dei problemi di Goursat e di Dirichlet per alcune equazioni integro-differenziali lineari a derivate totali nel senso di Picone.

(*) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1961.

2. Si considera, limitandoci qui al caso di due variabili indipendenti, il problema omogeneo di Goursat

$$(3) \quad [D^i u]_{x=a} = [D^i u]_{y=b} = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, n-1)$$

per l'equazione lineare integro-differenziale

$$(4) \quad D^n u(x, y) - \lambda (n-1)! [A(x, y) u(x, y) + B(x, y) D^r u(x, y)] = \\ (n-1)! \left[f(x, y) + \lambda \iint_{\mathfrak{S}} \mathfrak{E}(x, y, \xi, \eta) \sum_{\mathfrak{S}_1}^n F_P(\xi, \eta) D^P u(\xi, \eta) d\xi d\eta \right],$$

ove Du è la derivata totale di M . Picone, $A(x, y)$, $B(x, y)$, $\mathfrak{E}(x, y, \xi, \eta)$, $F_P(\xi, \eta)$ sono funzioni note continue di variabili reali x, y, ξ, η , che non si riducono identicamente allo zero nei domini \mathfrak{S} e $\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_1$; $\mathfrak{S} = \{a \leq x, \xi \leq c; b \leq y, \eta \leq d\}$; $\mathfrak{S}_1 = \{a \leq \xi \leq x; b \leq \eta \leq y\}$; λ è un parametro e $u(x, y)$ è la soluzione ricercata.

Seguendo l'idea generale sfruttata da uno degli Autori nella Nota [15], la soluzione generale del problema (3), (4) si rappresenta sotto la forma

$$(5) \quad u(x, y) = \frac{1}{(n-1)!} \int_a^x \int_b^y [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta \equiv \\ \frac{1}{(n-1)!} \iint_{\mathfrak{S}_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta,$$

ove $\varphi(x, y)$ è una nuova funzione incognita e $(x, y) \in \mathfrak{S}$.

Tenendo conto del fatto che (5) soddisfa alle condizioni (3) ed applicando alla (5) l'operatore differenziale (4), si ricava l'equazione integrale

$$(6) \quad \varphi(x, y) - \lambda \iint_{\mathfrak{S}_1} C(x, y, \xi, \eta) \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta = \\ F(x, y) + \lambda \iint_{\mathfrak{S}} \mathfrak{D}(x, y, \xi, \eta) \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta,$$

ove $C(x, y, \xi, \eta)$, $F(x, y)$, $\mathfrak{D}(x, y, \xi, \eta)$ sono funzioni note e $\varphi(x, y)$ è la funzione cercata. Ponendovi

$$(7) \quad R(x, y, \xi, \eta) \equiv \begin{cases} C(x, y, \xi, \eta) + \mathfrak{D}(x, y, \xi, \eta), & (\xi, \eta) \in \mathfrak{S}_1, \\ \mathfrak{D}(x, y, \xi, \eta), & (\xi, \eta) \in \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_1, \end{cases}$$

si ottiene l'equazione

$$(8) \quad \varphi(x, y) - \lambda \iint_{\mathfrak{S}} R(x, y, \xi, \eta) \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta = F(x, y),$$

la quale, congiunta alla (5), costituisce il sistema equivalente al problema (3), (4).

Ne hanno luogo i seguenti teoremi.

TEOREMA 1. Se $f(x, y) \equiv 0$, $(x, y) \in \mathfrak{S}$ e λ non è un autovalore del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$, allora, nelle ipotesi di cui sopra, il problema (3), (4) ha nel dominio \mathfrak{S} una soluzione unica, determinata dalla formula

$$(9) \quad u(x, y) = \frac{1}{(n-1)!} \iint_{\mathfrak{S}_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \Phi(\xi, \eta, \lambda) d\xi d\eta,$$

ove

$$(10) \quad \varphi(x, y) = F(x, y) + \lambda \iint_{\mathfrak{S}} T(x, y, \xi, \eta, \lambda) F(\xi, \eta) d\xi d\eta \equiv \Phi(\xi, \eta, \lambda),$$

essendovi $T(x, y, \xi, \eta, \lambda)$ la funzione risolvante di Fredholm del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$ $\lambda = \lambda_1$ è un autovalore del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$ di rango ν . In tal caso, il problema (3), (4) non ha generalmente parlando soluzione alcuna. Affinchè il problema (3), (4) abbia una soluzione, è necessario e sufficiente che i dati (3) appartengano alla varietà singolare S . Nel caso affermativo la soluzione del problema (3), (4) esiste e la si può rappresentare sotto la forma

$$(11) \quad u(x, y) = \frac{1}{(n-1)!} \iint_{\mathfrak{S}_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \left[\varphi_0(\xi, \eta, \lambda_1) + \sum_i^{\nu} a_i \varphi_i(\xi, \eta) \right] d\xi d\eta \equiv \Psi(x, y, \lambda_1) + \sum_i^{\nu} a_i \Psi_i(x, y),$$

essendovi

$$(12) \quad \varphi(x, y) = \varphi_0(x, y, \lambda_1) + \sum_i^{\nu} a_i \varphi_i(x, y),$$

ove $\varphi_0(x, y, \lambda_1)$ è una soluzione particolare dell'equazione (8), mentre le $\varphi_i(x, y)$, ($i = 1, 2, \dots, \nu$) sono autofunzioni del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$ corrispondenti all'autovalore λ_1 e a_1, a_2, \dots, a_ν sono costanti arbitrarie.

TEOREMA 2. Se $f(x, y) \equiv 0$, $(x, y) \in \mathfrak{S}$ e λ non è un autovalore del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$, allora, nelle ipotesi di cui sopra il problema (3), (4) non ne possiede che la soluzione triviale. Il problema (3), (4) possiede la soluzione non triviale

$$(13) \quad u(x, y) = \sum_i^{\nu} a_i \Psi_i(x, y)$$

allora ed allora soltanto che $\lambda = \lambda_1$ è un autovalore del nucleo $R(x, y, \xi, \eta)$ di rango ν .

3. Sia $r = p = 0$. In questo caso si può utilizzare per la risoluzione del problema omogeneo al contorno

$$(14) \quad u|_L = 0; Du|_{L_1} \equiv \dots \equiv D^{n-1} u|_{L_1} = 0 \quad \left(\begin{array}{l} L - \text{contorno del dominio } \mathfrak{S}, \\ L_1 \equiv \left\{ \begin{array}{ll} x = a, & b \leq y \leq d, \\ y = b, & a \leq x \leq c \end{array} \right. \end{array} \right),$$

in corrispondenza all'equazione (4), la funzione

$$(15) \quad M(x, y, \xi, \eta) \equiv \begin{cases} \frac{[(x-a)(c-\xi)(y-b)(d-\eta)]^{n-1}}{[(c-a)(d-b)]^{n-1}(n-1)!^2} & (x \leq \xi, y \leq \eta) \\ \left[\frac{[(x-a)(c-\xi)]^{n-1}}{(c-a)^{n-1}} - (x-\xi)^{n-1} \right] \frac{[(y-b)(d-\eta)]^{n-1}}{(d-b)^{n-1}(n-1)!^2} & (x \geq \xi, y \leq \eta) \\ \frac{[(x-a)(c-\xi)]^{n-1}}{(c-a)^{n-1}(n-1)!^2} \left[\frac{[(y-b)(d-\eta)]^{n-1}}{(d-b)^{n-1}} - (y-\eta)^{n-1} \right] & (x \leq \xi, y \geq \eta) \\ \left[\frac{[(x-a)(c-\xi)]^{n-1}}{(c-a)^{n-1}} - (x-\xi)^{n-1} \right] \cdot \left[\frac{[(y-b)(d-\eta)]^{n-1}}{(d-b)^{n-1}} - (y-\eta)^{n-1} \right] & (x \geq \xi, y \geq \eta) \end{cases} \equiv N(x, y, \xi, \eta)(n-1)!^2,$$

costruita da uno degli Autori nella Nota [16].

In questo ordine di idee ha luogo il seguente

TEOREMA 3. Se $f(x, y) \equiv 0$, $(x, y) \in \mathfrak{S}_1$, allora il problema al contorno (3) e

$$(16) \quad D^n u(x, y) - \lambda(n-1)!^2 [A(x, y)u(x, y) + B(x, y)D^r u(x, y)] = (n-1)!^2 \left[f(x, y) + \lambda \iint_{\mathfrak{S}_1} K(x, y, \xi, \eta) \sum_0^n F_P(\xi, \eta) D^P u(\xi, \eta) d\xi d\eta \right]$$

possiede sempre, in certe ipotesi, una soluzione che può essere rappresentata tramite

$$(17) \quad u(x, y) = \frac{1}{(n-1)!^2} \iint_{\mathfrak{S}_1} [(x-\xi)(y-\eta)]^{n-1} \sum_0^\infty \lambda^i \psi_i(\xi, \eta) d\xi d\eta,$$

ove

$$\begin{aligned} \varphi(x, y) &= \sum_0^\infty \lambda^i \psi_i(x, y), \\ \psi_0(x, y) &\equiv \pi(x, y) \quad ; \quad \psi_i(x, y) \equiv \iint_{\mathfrak{S}_1} \tau(x, y, \xi, \eta) \psi_{i-1}(\xi, \eta) d\xi d\eta \\ &\quad (i = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

e

$$(18) \quad \varphi(x, y) - \lambda \iint_{\mathfrak{S}_1} \tau(x, y, \xi, \eta) \varphi(\xi, \eta) d\xi d\eta = \pi(x, y)$$

è l'equazione integrale con un dominio d'integrazione variabile, ottenuta mediante sostituzione della (5) nell'equazione (16), $\tau(x, y, \xi, \eta)$ e $\pi(x, y)$

essendovi funzioni note. Se $f(x, y) \equiv 0$, $(x, y) \in \mathfrak{F}_1$, allora il problema (3), (16) non ne ha nello spazio C_{2n} che la soluzione triviale.

4. I risultati acquisiti possono essere estesi, utilizzando il metodo di composizione formulato in [2] e già sfruttato, allo studio di vari problemi concernenti le equazioni integro-differenziali del tipo

$$K[u] = f(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) + \mu \int_R S[x_1, x_2, \dots, x_{2n}; t_1, t_2, \dots, t_{2n}, u(\cdot)] dR,$$

ove $K(\cdot)$ e $S(\cdot)$ sono operatori lineari analoghi a quelli considerati da D. Mangeron oppure, seguendo quest'ultimo, da I. M. Berezanski [10].

Si possono pure attaccare, seguendo la via tracciata nelle Note [15]–[17] vari problemi al contorno non omogenei concernenti le equazioni integro-differenziali oppure si possono dare delle soluzioni approssimative dei problemi di cui sopra.

I risultati ottenuti in questo ordine di idee costituiscono il soggetto di una prossima Nota mentre alquanto più ricco di dettagli e di osservazioni al riguardo sarà un articolo più esteso pure di prossima pubblicazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. PICONE, *Nuovi metodi per il calcolo delle soluzioni delle equazioni a derivate parziali della Fisica Matematica*, «Ann. Sci. de l'Univ., Jassy», I Section (Math., Phys., Chimie), XXVI, 1, pp. 183–232 (1940).
- [2] D. MANGERON, *Sopra un problema al contorno per un'equazione differenziale alle derivate parziali di quarto ordine con le caratteristiche reali doppie*, «Rend. Accad. Sci. Fis. Mat.», Napoli (4), II, pp. 1–11 (1932).
- [3] — *Sopra un problema al contorno per un'equazione differenziale non lineare alle derivate parziali di quarto ordine con le caratteristiche reali doppie*, «Rend. Accad. Naz. dei Lincei», Cl. Sci. fis., mat. e nat. (6), XVI, 7–8 pp. 305–310 (1932).
- [4] — *Sur les noyaux associés à certains problèmes à la frontière pour une classe d'équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur*, «Mathematica, Cluj», XIV, pp. 31–35 (1938).
- [5] — *Problème des spectres et problèmes à la frontière pour une classe d'équations linéaires aux dérivées partielles d'ordre supérieur*, «Revista științifică», Iași, XXXI, 4, pp. 3 et suivantes (1945).
- [6] A. ROSENBLATT, *Sur l'application de la méthode des approximations de M. Picard à l'étude de certaines équations aux dérivées partielles à caractéristiques réelles et multiples*, «C. R. Acad. Sci.», Paris, 207, pp. 1278–1280 (1933).
- [7] M. SALVADORI, *Ricerche variazionali per gli integrali doppi in forma non parametrica*, «Ann. Scuola Norm. Sup.», Pisa (2), V, pp. 51–72 (1936).
- [8] F. MANARESI, *Applicazione di un procedimento variazionale allo studio di una equazione differenziale alle derivate parziali con caratteristiche reali doppie*, «Rend. Sem. Mat. Univ. Padova», XXIII, pp. 163–213 (1954).
- [9] E. DE GIORGI, *Un teorema di unicità per il problema di Cauchy, relativo ad equazioni differenziali a derivate parziali di tipo parabolico. Scritti Matematici offerti a Mauro Picone*, Bologna. Azzoguidi, pp. 781–787 (1955).

- [10] Ju. M. BEREZANSKI, *O kraevykh zadaceah dlea obschih differenzial'nyh operatorov v ceastnyh proizvodnyh. (Sui problemi al contorno per gli operatori differenziali generali a derivate parziali)*, «Doklady Akad. Nauk SSSR», 122, 6, pp. 959–962 (1958).
- [11] Ia. V. BYKOV, *O nekotorykh zadaceah teorii integro-differenzial'nyh uravnenii. (Sopra alcuni problemi concernenti la teoria delle equazioni integro-differenziali)*, «Kirg. Gos. Univ.», Frunze, 1957, 327 pp.
- [12] L. E. KRIVOŠEIN, *Približennoe rešenje nekotorykh zadač dlea lineinyh integro-differenzial'nyh uravnenii. (Soluzione approssimativa di alcuni problemi concernenti equazioni lineari integro-differenziali)*. Autoresoconto della tesi di abilitazione. (Cand. sci. fis. mat.). Sredneaziatski Univ., Taškent, 1958.
- [13] D. MANGERON, L. E. KRIVOŠEIN, *Soluzione approssimativa dei problemi al contorno per le equazioni integro-differenziali generalizzate*, «Bull. Inst. Polit. Iași», s.n., 6 (10), 3–4, pp. 21–30 (1960).
- [14] — *Risoluzione approssimativa di alcune equazioni lineari integro-differenziali*, «Bul. Inst. Polit. Iași», s.n., 6 (10), 1–2, pp. 17–26 (1960).
- [15] D. MANGERON, *Sur certains problèmes à la frontière polygonale non totalement caractéristiques pour une classe d'équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur*, «C. R. Acad. Sci.», Paris, 204, pp. 544–546 (1937).
- [16] — *Sur les solutions périodiques d'une certaine classe d'équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur*, «C. R. Acad. Sci.», Paris, 207, pp. 1022–1024 (1937).
- [17] — *Sur certains problèmes à la frontière pour une classe d'équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur*, «C. R. Acad. Sci.», Paris, 207, pp. 94–96 (1937).

Astrofisica. — *Sulla saturazione degli effetti terrestri dell'attività solare* (*). Nota (**) di GIORGIO PICCARDI, presentata dal Corrisp. G. RIGHINI.

In una recente Nota (1) nel riferire sulla relazione fra D (test chimico schermato) ed R (numero di Wolf) fu messa in rilievo l'esistenza di una *saturazione degli effetti dell'attività solare* ed una *isteresi*. Posso oggi presentare altri due esempi di saturazione degli effetti solari.

I. — TEST CHIMICO F (2).

La relazione fra F (test chimico all'aria libera) ed R, ricavata secondo lo stesso procedimento col quale fu ricavata la relazione fra D ed R, mostra al pari di quella una saturazione degli effetti solari ed una isteresi. Poiché il procedimento fu minutamente descritto nella Nota citata, riporto soltanto il grafico che rappresenta la relazione fra F ed R (fig. 1).



Fig. 1. — In ascisse: R. In ordinate: F. Medie di rotazione perequate a 13. I numeri indicano il tempo, espresso in rotazioni solari. F si mantiene pressoché costante quando R supera 50 (saturazione degli effetti solari). Durante la fase crescente del ciclo solare F si mantiene su valori più alti che non durante la fase decrescente (isteresi).

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Firenze.

(**) Pervenuta all'Accademia il 20 giugno 1961.

(1) G. PICCARDI, *Test chimico D ed attività solare*, questi « Rendiconti », 28, 615 (1960).

(2) Per una letteratura completa sui tests chimici vedi: *Symposium international sur les relations entre phénomènes solaires et terrestres en chimie-physique et en biologie*, Bruxelles, 8-10 octobre 1958. Presses Académiques Européennes, Bruxelles 1960.

II. - SCHERMATURA METALLICA.

Allo scopo di mettere in rilievo la saturazione degli effetti solari in uno spazio schermato da pareti metalliche sottili, adotterò un procedimento diverso da quello precedentemente citato e prenderò in esame le semplici medie annuali dei tests chimici F, D ed R, senza ricorrere ad alcuna particolare elaborazione statistica dei dati.

I tests F e D, come fu scritto più volte ⁽³⁾, consistono nella stessa identica operazione chimica ma, nel caso del test F, l'operazione viene condotta all'aria libera; nel caso del test D, invece, viene condotta entro ad una camera foderata con lastra di rame dello spessore di 0,1 mm.

Le condizioni chimiche e chimico fisiche nelle quali vengono effettuate le due operazioni F e D sono rigorosamente identiche per ragioni di metodologia sperimentale. Le due operazioni vengono inoltre effettuate contemporaneamente, in luoghi situati a brevissima distanza l'uno dall'altro (1 o 2 metri). Tutto sarebbe uguale se, nell'interno della camera, le condizioni fisiche non fossero alterate dalla presenza della schermatura metallica. Per questa ragione il test D risponde, in generale, in modo diverso dal test F.

L'assoluta identità delle condizioni all'esterno ed all'interno della camera sarebbe possibile soltanto in due casi:

1° quando l'intensità degli agenti fisici sensibili all'effetto dello schermo di rame fosse nulla;

2° quando l'intensità degli agenti fisici sensibili all'effetto dello schermo di rame fosse tanto grande da superare di gran lunga, se non annullare completamente, l'effetto dello schermo stesso.

Il caso 1 non si è verificato mai, almeno per lunghi periodi di tempo. Il caso 2 invece si è verificato e per lunghissimi periodi.

Ciò premesso, prendiamo in esame le medie annuali F e D nel corso di 10 anni, dal 1951 al 1960 compresi. Ogni media ingloba i risultati di 7.300 esperienze negli anni normali e di 7.320 negli anni bisestili. I risultati furono raccolti uniformemente lungo il corso degli anni, in ragione di 20 esperienze al giorno, effettuate ad ore fisse, senza un sol giorno d'interruzione. Le nostre medie annuali riguardano pertanto un vastissimo gruppo di dati a struttura omogenea e sono pertanto da considerarsi perfettamente confrontabili fra di loro.

Le medie annuali F e D appaiono praticamente coincidenti negli anni 1951, 1952, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, e 1960. Appaiono invece notevolmente differenti negli anni 1953 e 1954 (fig. 2).

Confrontando ora le medie annuali F e D colle medie annuali R, si nota che F e D risultarono decisamente diversi quando la media annuale di R fu

(3) G. PICCARDI, *The chemical basis of medical climatology*, Charles C. Thomas Publ. Springfield (Illinois), USA, 1961.

inferiore a 50, il che si verificò proprio negli anni 1953 e 1954. L'esame delle grandi medie mostra dunque che la nostra camera metallica mantenne condizioni interne diverse da quelle esterne, *nei riguardi dell'attività solare*, fino a che l'attività stessa rimase inferiore ad un certo valore. Quando R superò quel valore, la camera di rame non poté più impedire che le condizioni interne uguagliassero quelle esterne.

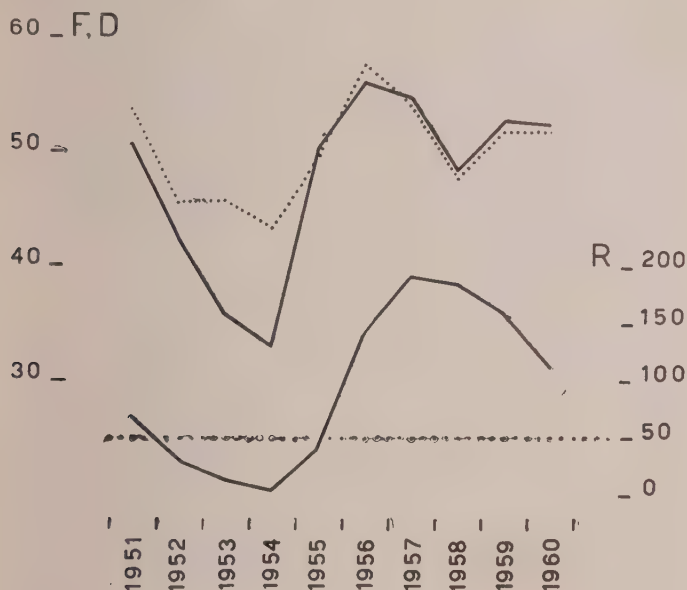


Fig. 2. — In ascisse: il tempo, in anni. In ordinate: *In alto*: F (linea tratteggiata) e D (linea continua). *In basso*: R. Medie annuali. F e D risultano differenti soltanto per valori di R inferiori a 50.

Le medie annuali eliminano le fluttuazioni a breve periodo, compresa la grande variazione del test D che nulla ha a che fare coll'attività solare. In base a queste medie si riescono a porre facilmente in rilievo i soli effetti dell'attività solare che sono generalissimi ed a lungo periodo.

Non si deve peraltro dimenticare che i tests chimici sono influenzati anche da altri agenti fisici che non stanno in stretta relazione coll'attività solare. In virtù di questi, test D e test F non risultano in generale identici, ma le fluttuazioni dei due tests dovute agli agenti in parola sono a breve periodo e pertanto scompaiono nella media annuale.

Cosmogonia. — *Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente.* Nota III ^(*) di LUCIANO CHIARA, presentata dal Socio V. NOBILE.

1. Questa Nota è il seguito di una mia ricerca, dallo stesso titolo, inserita in questi « Rendiconti » ⁽¹⁾. Adotto le stesse notazioni (t = tempo, e = eccentricità osculatrice, m = massa, τ = periodo osculatore, E = anomalia eccentrica, $\varepsilon = -\dot{m}/m$, etc . . .), le stesse unità e penso:

a) riportato quanto occorre (dei nn. 1 e 3), per mostrare che finché sia verificata la condizione (10) che trascrivo

$$(10) \quad \varepsilon < 2\pi e,$$

ogni funzione monotona di t lo è pure di E e viceversa;

b) ricavata l'equazione fondamentale (13) che viene riscritta in forma lievemente diversa

$$(13) \quad (1 - e^2)^{1/2} \left(1 - \frac{\varepsilon}{2\pi e} \sin E \right) dE = \sigma \cos E dE,$$

avendo indicato con σ il rapporto $-\dot{m}/m^3$.

La numerazione delle formule che stabiliremo comincerà da (21), essendo (20) l'ultimo numero di formula della Nota citata.

2. Supponiamo che valga la (10) e la σ sia funzione monotona di t , e quindi di E , in un certo lasso di tempo T (che, in vista delle applicazioni, penseremo iniziato da un istante prossimo al primo stadio della vita delle stelle doppie e dell'ordine dell'età massima dei sistemi binari).

2₁. Assumiamo come origine un istante t_0 nel quale sia $E = -\pi/2$ ed integriamo la (13) in un periodo

$$(21) \quad \int_{e_1}^{e_2} (1 - e^2)^{1/2} \left(1 - \frac{\varepsilon}{2\pi e} \sin E \right) dE = \int_{-\pi/2}^{3\pi/2} \sigma \cos E dE;$$

occorrendo, denoteremo con Ψ la funzione integranda a primo membro e con J il valore comune dei due integrali.

Può scriversi

$$J = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} [\sigma(E) - \sigma(E + \pi)] \cos E dE$$

(*) Pervenuta all'Accademia il 7 luglio 1961.

(1) *Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente.* Nota II^a, « Rend. Acc. Lincei », fasc. 4, aprile 1959.

sicché:

se σ è non decrescente, sarà $J \leq 0$ ed essendo, per la (10), $\Psi > 0$, se ne deduce $e_2 \leq e_1$;

se σ è non crescente, sarà $J \geq 0$ e quindi $e_2 \geq e_1$.

Procedendo analogamente per i periodi successivi, si perviene così al risultato:

I. Se nei sistemi binari la emissione è regolata da una legge del tipo $\dot{m} = \sigma m^3$ essendo σ una qualsiasi funzione monotona⁽²⁾ di t , allora la successione dei valori $e_1, e_2, e_3, \dots, e_k, \dots$ che assume via via l'eccentricità alla fine di ogni periodo, nei punti di anomalia $E \equiv -\pi/2$,

è non crescente ($e_1 \geq e_2 \geq e_3 \geq \dots$) per σ non decrescente;

è non decrescente ($e_1 \leq e_2 \leq e_3 \leq \dots$) per σ non crescente.

2. Se, rispetto al caso esaminato, spostiamo di π l'origine in avanti, con le stesse considerazioni fatte prima giungiamo al risultato:

II. Con la stessa legge di emissione, la successione dei valori (chiamiamoli $\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3, \dots$) che piglia via via l'eccentricità, alla fine di ogni periodo, nei punti di anomalia $E \equiv \pi/2$,

è non decrescente per σ non decrescente;

è non crescente per σ non crescente.

3. È risaputo — e del resto si ricava immediatamente dalla (13) integrando in un semiperiodo, a partire dai punti di anomalia $E \equiv -\pi/2$ — che, comunque vari la σ , cioè anche quando essa non sia monotona, sarà:

$$e_1 < \bar{e}_1, \quad e_2 < \bar{e}_2, \quad e_3 < \bar{e}_3, \dots, e_k < \bar{e}_k \dots$$

Sicché collegando i risultati espressi in I e II possiamo, precisando ulteriormente, dire:

III. Con riferimento a leggi di emissione del tipo menzionato, in quanti si vogliano periodi sarà, per σ non decrescente

$$\bar{e}_k \geq \dots \geq \bar{e}_2 \geq \bar{e}_1 > e_1 \geq e_2 \geq \dots \geq e_k$$

e per σ non crescente

$$\bar{e}_1 \geq \bar{e}_2 \geq \dots \geq \bar{e}_k > e_k \geq \dots \geq e_2 \geq e_1.$$

Questo risultato si aggiunge ai miei precedenti sulla questione⁽³⁾ e li completa, prestandosi bene a darci — sotto ipotesi poco restrittive circa la

(2) Che prenda, s'intende, valori convenientemente piccoli, talché resti sempre verificata la (10), che, si noti, può scriversi

(10') $\sigma < e(1 - e^2)^{3/2}$.

(3) L. CHIARA, *Sulla variazione dell'eccentricità nei sistemi binari*, «Acc. Scienze, Lett.», Palermo 1956; *Casi in cui nel problema dei due corpi di massa decrescente l'eccentricità varia in ragione inversa della massa*, «Acc. Scienze, Lett.» Palermo 1957; *Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente*, «Rend. Acc. Lincei», 1958 e (Nota II) 1959.

maniera di decrescere della massa — un quadro perspicuo della « variazione dell'eccentricità lungo l'iter evolutivo delle stelle doppie », *vexata quaestio* cui vari astronomi han lavorato specie da quando ad essa diedero nuovo impulso, più di 35 anni or sono, il Vogt ⁽⁴⁾ e l'Armellini ⁽⁵⁾.

In una Nota in fine numero verrà indicata una estensione della validità dei nostri risultati; intanto, con riferimento a casi più o meno particolari, passiamo ad esaminare alcune conseguenze di essi.

3₁. Nel caso $\sigma = \text{costante}$, sarà

$$e_1 = e_2 = e_3 = \dots, \bar{e}_1 = \bar{e}_2 = e_3 = \dots$$

Inoltre, integrando la (13), ci si accorge subito che la variazione secolare della e in un periodo è sempre nulla, quale che sia il punto scelto come origine dei periodi. Epperò la variazione (in valore assoluto) subita dall'eccentricità in qualsivoglia intervallo di tempo (t' , t'') non supera $\bar{e}_1 - e_1$; si ha cioè

$$\Delta e = |e(t'') - e(t')| \leq \bar{e}_1 - e_1.$$

3₂. Nel caso σ *decrescente* avremo che, un periodo dopo l'altro, la e toccherà minimi (e_i) sempre più alti e massimi (\bar{e}_j) sempre più bassi ($e_i < \bar{e}_j$), talché l'oscillazione andrà via via diminuendo e tenderà all'oscillazione $\bar{e}^* - e^*$ che si avrebbe per σ costantemente uguale al suo estremo inferiore.

E la variazione secolare totale dell'eccentricità in qualunque intervallo di tempo (t' , t'') non supera l'oscillazione della e relativa al solo primo semiperiodo

$$\Delta e = |e(t'') - e(t')| \leq \bar{e}_1 - e_1.$$

3₃. Infine nel caso σ *crescente* l'eccentricità, un periodo dopo l'altro, toccherà minimi (maggiori di zero) sempre più bassi e massimi (minori di uno) sempre più alti, di modo che l'oscillazione andrà via via aumentando: epperò la massima oscillazione si avrà nell'ultimo semiperiodo considerato.

E la variazione secolare totale subita dall'eccentricità in quanti si vogliano periodi non supera l'oscillazione della e relativa al solo ultimo semiperiodo.

Nota.

Le conclusioni I, II, III e 3₁, 3₂, 3₃ cui siamo pervenuti restano immutate per ogni funzione ⁽²⁾ che sia somma di una funzione monotona con un'altra (qualsiasi) *ortogonale* a $\cos E$.

E quelle conclusioni discendono, ricordiamolo, dalla ipotesi fatta sull'andamento della funzione $-\dot{m}/m^3$ sotto la sola ulteriore condizione che valga la (10), epperò che sia sempre $-\dot{m}/m^3 < e(1 - e^2)^{3/2}$.

(4) H. VOGT, *Die Massenabnahme der Sterne*, ..., « Scientia », 1925.

(5) G. ARMELLINI, *Sopra la variazione dell'eccentricità nel problema dei due corpi di massa variabile*, « Rend. Acc. Lincei », 1926.

Nel seguito, tanto per avere dei valori numerici orientativi, penseremo
 (22) $10^{-3} \leq \tau_0 \leq 10^2$ (anni), $-\dot{m}/m^3 \leq \bar{\sigma} < 10^{-8}$ (anni) $^{-1}$, $0,001 < e < 0,99$.

4. Possiamo dare un limite superiore della variazione totale di e in qualsiasi lasso di tempo $t - t_0 \leq T$, ancora più ristretto di quello stabilito nella mia ricerca ⁽¹⁾ precedente.

4₁. Riferiamoci prima al caso che più interessa e cioè a quello relativo alla circostanza — $\dot{m}/m^3 = \text{funzione non decrescente di } t$.

Integrando la (13) nel 2^{esimo} semiperiodo, con facili considerazioni si ricava

$$(23) \quad \sqrt{1 - \bar{e}_k^2} \Delta e_k \left[1 - \frac{\bar{\sigma}}{e_{k+1} (1 - \bar{e}_k^2)^{3/2}} \right] < \bar{\sigma}.$$

Trascurando quantità del tutto trascurabili, posto $\Delta e = |e(t) - e_0|$ e ricordando le (22) si può quindi dire che, qualunque sia t , si ha

$$(24) \quad \sqrt{1 - e^2} \Delta e \leq \bar{\sigma}.$$

4₂. Si vede facilmente che limitazioni analoghe alla (23) e (24) valgono nel caso che σ sia non crescente; per l'analoga della (24) si ottiene, qualunque sia l'intervallo entro cui si calcoli la variazione di e ,

$$(25) \quad \sqrt{1 - e_0^2} \Delta e \leq -\dot{m}_0.$$

4₃. Con riferimento alla funzione più generale cui sono applicabili le considerazioni precedenti, possiamo enunciare la proposizione conclusiva:

IV. Se nei sistemi binari la legge di emissione è del tipo — $\dot{m}/m^3 = \sigma$, dove — valendo le (22) — σ sia somma di due funzioni qualunque, una monotona e l'altra ortogonale a $\cos E$, allora la variazione totale subita dall'eccentricità in quanti si vogliano periodi, non supera in valore assoluto $(1 - e_0)^{-1/2} \bar{\sigma}$.

5. Cerchiamo un limite superiore della variazione dell'eccentricità quando essa abbia all'inizio valori così piccoli che non sia più soddisfatta la (10').

Supponiamo che e parta addirittura da zero: in tal caso le ipotesi fatte al n. 2 non valgono più.

Possiamo tuttavia dire:

o, a partire dall'istante iniziale, esisterà un certo istante t_1 (minore di T) in cui la e avrà raggiunto ad esempio il valore $3\bar{\sigma}$;

o quell'istante t_1 non ci sarà e cioè quel valore ($3\bar{\sigma}$) non verrà mai raggiunto dall'eccentricità.

In questa seconda alternativa si può dire che la variazione totale della eccentricità sarebbe minore di $3\bar{\sigma}$!

Nella prima alternativa, a partire da t_1 (con $e_1 = 3\bar{\sigma}$) valgono le nostre ipotesi e quindi le nostre conclusioni, e dalla (23) tiriamo (qualunque sia $t \leq T$)

$$e(t) < e_1 + 2\bar{\sigma} = 5\bar{\sigma}.$$

Cioè: per valori iniziali dell'eccentricità minori di $\bar{\sigma}$ (e piccoli quanto si vogliano) la variazione totale dell'eccentricità sarà minore di $5 \bar{\sigma}$.

Si ottengono dalla (23) limiti superiori più piccoli al crescere della eccentricità iniziale: ad esempio per $e_0 \simeq 3 \bar{\sigma}$, si trova $\Delta e < 2 \bar{\sigma}$, per $e_0 \simeq 12 \bar{\sigma}$ viene $\Delta e < 1,1 \bar{\sigma}$, ecc. . .

6. Si possono infine considerare valori di e_0 più prossimi ad *uno* di quelli indicati in (22) e si troveranno limiti superiori della variazione di e sempre meno piccoli; ad esempio, per $e_0^* \simeq 1 - 2,1 \bar{\sigma}^{2/3}$ si ricava facilmente dalla (23) $\Delta e \leq \bar{\sigma}^{2/3}$. Ma è ovvio che non può andarsi tanto oltre e_0^* , essendo ormai la relativa Δe dello stesso ordine del complemento ad 1 di e_0^* ; d'altra parte, per $\bar{\sigma} < 10^{-8}$, sarà $e_0^* \simeq 0,99999$.

Geofisica. — *Primi risultati sulla prospezione geofisica dell'alveo sepolto della Rienza in località Sciaves di Bressanone (Alto Adige)* (*).
Nota (**) di ARMANDO NORINELLI, presentata dal Socio P. DORE.

1. In una recente pubblicazione ⁽¹⁾ il prof. Gb. Dal Piaz ha richiamato l'attenzione sul problema degli alvei sepolti per la loro importanza geologica e per l'interesse pratico che rivestono nella progettazione e costruzione di opere idrauliche.

Alvei sepolti si presentano con frequenza a fianco di recenti gole epigenetiche e se ne hanno begli esempi anche lungo la Rienza, come la pubblicazione già citata mette in evidenza, sia in Val Pusteria sia più a valle in località Sciaves, dove è stata individuata l'esistenza di un grande alveo abbandonato del quale già il Klebelsberg ⁽²⁾ si occupò dal punto di vista geologico e geomorfologico.

In considerazione del notevole interesse scientifico e anche pratico che il problema presenta, si è ritenuto di impostare di quest'ultimo alveo uno studio geologico, geofisico e geomorfologico.

Dell'indagine geofisica, affidata all'Istituto di Geodesia e Geofisica dell'Università di Padova e che mira a precisare lo sviluppo del predetto alveo, determinando la « topografia » del basamento roccioso (al fine anche di riconoscere, dal punto di vista applicativo, eventuali diaframmi naturali per un ipotetico serbatoio idroelettrico), si rendono qui noti i primi risultati.

Questo programma di indagini geofisiche, rivolto alla soluzione di problemi geologici e geomorfologici di interesse scientifico e pratico, ha trovato approvazione e sostegno finanziario da parte del Comitato della Geografia, Geologia e Mineralogia del Consiglio Nazionale delle Ricerche; esprimo qui la mia gratitudine, in particolare, al Presidente, prof. Angelo Bianchi.

Colgo l'occasione per ringraziare anche il prof. Giambattista Dal Piaz per il costante appoggio e per i preziosi consigli.

(*) Istituto di Geodesia e Geofisica dell'Università di Padova.

(**) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1961.

(1) GB. DAL PIAZ, *Casistica nel settore degli impianti idroelettrici*, Relazione al Convegno sul tema « Le funzioni della Geologia nelle opere di pubblico interesse » tenuto a Roma presso l'Accademia Nazionale dei Lincei, nei giorni 29-30 e 31 maggio 1961.

(2) R. KLEBELSBERG, *Das mittlere Eisaktal*. — I. *Die tieferen Tallagen*, « Zeitschrift des Museum Ferdinandeum Innsbruck », 56, pp. 15-23, 52-57 (1912); R. KLEBELSBERG, *Südtiroler geomorphologische Studien. Das Pustertal (Rienz-Anteil)*. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck p. 211 (1956). Per notizie geologiche e morfologiche sulla zona si consulti il foglio *Bressanone* e relative *Note illustrative della Carta geologica delle Tre Venezie* alla scala 1:100.000, nonché il lavoro di C. D'AMBROSI, *Il laghetto pseudocarsico di Varna presso Bressanone (Alto Adige) nel quadro di alcune osservazioni preliminari sul morenico della Bassa Pusteria e della Valle del Medio Isarco*. Nota preventiva. Università di Trieste, Istituto di Mineralogia, N. 8, 1960.

2. PREMESSE E PROGRAMMA DI LAVORO. - In località Sciaves, in considerazione anche dell'importanza del problema per eventuali utilizzazioni idrauliche del fiume Rienza, interessa lo studio del corridoio che unisce il solco della Rienza e quello dell'Isarco presso l'abitato di Sciaves (cfr. Tav. II).

Questo corridoio è percorso dalla strada statale della Pusteria e dalla linea ferroviaria della Pusteria stessa ed era con ogni probabilità percorso un tempo dalla Rienza che in questo punto confluiva direttamente nell'Isarco. L'attuale confluenza è sita a 5,5 km a sud in corrispondenza della Città di Bressanone.

Scopo dell'indagine geofisica è di determinare la « topografia » del substrato roccioso, mascherato attualmente da materiali quaternari di riempimento, lungo questo corridoio. Dato che la topografia superficiale fa sospettare l'esistenza di due solchi sepolti paralleli ai due fianchi del dosso detto « Bosco delle Forcine », si è ritenuto necessario compiere ricerche dettagliate in due zone [cfr. Tav. I e II (*)]:

I) la zona in cui trovasi la vecchia centrale elettrica: qui la parete rocciosa sul fianco destro della Rienza presenta una estesa discontinuità colmata da materiali alluvionali e morenici ed è da ritenersi il probabile « imbocco » del più meridionale dei due solchi paralleli;

II) la stretta depressione ad ovest e a nord-ovest del Bosco delle Forcine, dove ha sede la linea ferroviaria della Pusteria.

In entrambi i casi l'indagine geofisica vuol riconoscere se e di quanto il substrato roccioso al di sotto dei depositi quaternari superi in altitudine il letto attuale della Rienza nei due tratti corrispondenti.

La geologia della zona, per ciò che interessa alla soluzione geofisica del problema, mette in luce l'esistenza nelle predette località di *materiali quaternari* (alluvioni attuali e recenti, alluvioni antiche terrazzate, morene, ecc.) ricoprenti nella prima le *filladi quarzifere* e nella seconda *filladi e granito*. Occorre inoltre precisare che le alluvioni, negli strati più profondi, sono a carattere prevalentemente argilloso.

Nella scelta del metodo geofisico più idoneo a ben differenziare la copertura di materiali sciolti dal substrato roccioso è evidente quindi l'intervento di due parametri: il parametro *elastico* e quello *elettrico*. È nota infatti, in relazione al primo parametro, la bassa velocità di propagazione delle onde sismiche nei materiali sciolti (come alluvioni, morene, ecc.) rispetto alla roccia compatta; per quanto riguarda il comportamento elettrico delle rocce, anche misure dirette di controllo confermarono una netta differenza di resistività dei depositi argillosi rispetto alle filladi e al granito.

Anche i parametri densità e suscettività magnetica sono stati presi in considerazione. Le alluvioni e gli altri depositi quaternari presentano infatti una densità inferiore a quella delle filladi e del granito, per cui il me-

(*) La Tav. I è stata dedotta dall'accurato rilevamento geologico del laureando in Scienze Geologiche sig. S. Veider e la II, per riproduzione fotografica, dalla tavoletta « Fortezza » (III N.E. del F° 4^A della Carta d'Italia).

todo gravimetrico, dato il carattere di ricerca scientifica del presente lavoro, non fu escluso a priori. Si dovette invece abbandonare l'idea d'un possibile impiego del metodo magnetico per la insignificante differenza di suscettività magnetica delle rocce in discussione.

Per la rapidità di esecuzione delle misure e dell'interpretazione quantitativa dei risultati, ma principalmente per ragioni di economia, ci si orientò per il *metodo geoelettrico*. Sorse però il dubbio se i depositi (argillosi) a bassa resistività erano a diretto contatto con il fondo filladico o se invece tra quelli e questo poteva esserci uno strato di *terreno costituito da alluvioni ciottolose* con resistività confrontabile con quella delle filladi stesse. Inoltre nella zona II, ove le filladi quarzifere risultano metamorfosate per contatto col vicino granito, l'interpretazione geoelettrica poteva essere dubbia, a motivo dell'incertezza sul valore della resistività della roccia (metamorfosata) sottostante al ricoprimento alluvionale.

Per tali motivi si ritenne necessario ricorrere al *metodo sismico*. La limitazione però dei mezzi finanziari a disposizione consigliò una soluzione di compromesso: effettuare in un primo tempo alcuni sondaggi geoelettrici, per i quali l'Istituto dispone di idonea attrezzatura; confrontare i risultati con quelli ottenuti col metodo sismico, che comportava il ricorso alla collaborazione di altri Enti, ma che, effettuato su brevi e pochi profili, non avrebbe inciso economicamente in maniera eccessiva. Nel caso di concordanza continuare la ricerca con il primo metodo, notoriamente e di gran lunga meno dispendioso del secondo.

Inoltre furono inseriti nel programma due sondaggi meccanici che consentiranno di determinare la precisione *reale* dei risultati raggiunti. Tali sondaggi permetteranno anche di riconoscere la natura geologica-petrografica dei materiali quaternari di riempimento e le loro caratteristiche tecniche per quanto riguarda la permeabilità: e questo in considerazione delle possibilità applicative.

3. ESECUZIONE DELLA RICERCA:

a) *Rilievo geoelettrico*. — Venne adottato il metodo della *misura della resistività* del terreno, effettuando sondaggi verticali, seguendo il procedimento Schlumberger: i centri degli stendimenti, paralleli all'asse longitudinale dell'alveo sepolto, sono riportati mediante *cerchietti* sulla Tav. II.

L'interpretazione delle *curve di resistività* è stata eseguita in doppio modo, con gli « abachi Cagniard »⁽³⁾ (le modalità d'impiego furono, dallo

(3) L. CAGNIARD, *La prospection géophysique des eaux souterraines*. « Colloque d'Ankara sur l'hydrologie de la zone aride ». UNESCO, Ankara, 1952; P. LASFARGUES, *Prospection électrique par courants continus*. Masson e & C.^{ie}, Paris 1957, pp. 93-98 (In questo *Manuale* le figg. 50, 51, e 52 corrispondono al caso rispettivamente di $\rho_3 = 0$, $\rho_3 \rightarrow \infty$ e $\rho_3 = \rho_1$ e non come indicato dalla didascalia).

scrivente, apprese a viva voce dal prof. Cagniard stesso, che si ringrazia anche qui vivamente) e con i consueti noti abachi. La discordanza tra i risultati numerici, ottenuti con la duplice interpretazione, risulta mediamente dell'ordine del 3 %.

Nella zona di Sciaves, in riferimento alle misure di resistività, il sottosuolo può in generale suddividersi in tre strati fondamentali: uno superficiale con resistività media di $1500 \Omega \cdot m$; uno sottostante a resistività inferiore ai $200 \Omega \cdot m$ ed infine un terzo, il più profondo, con resistività sull'ordine dei $2000 \div 2500 \Omega \cdot m$.

Sia nella zona contrassegnata con la lettera A (Tav. II) ad ovest e a sud-ovest del paese di Sciaves sia in quella indicata con B (ad est di Sciaves), l'interpretazione geoelettrica porta ad individuare sotto i due profili un substrato ad *andamento valliforme*, per cui è da ritenersi molto probabile il contatto del terreno a bassa resistività col fondo roccioso. Le sezioni I e II della Tav. III rappresentano le «sezioni» del basamento del vecchio alveo quali si deducono dalle misure geoelettriche effettuate nelle predette zone.

Da tali sezioni risulta con chiara evidenza l'esistenza di un'ampia valle sepolta risalente, con pendenza notevole del 10 % circa, da sud-ovest verso nord-est di Sciaves.

Constatata l'esistenza del vecchio alveo e l'andamento risalente verso la Rienza stessa, vennero eseguiti due sondaggi elettrici verticali nella zona contraddistinta con la lettera C, indicati con i numeri 11 e 12.

Si è «incontrato» lo strato a resistività sui $2000 \Omega \cdot m$ alla profondità di 130 metri, cioè alla quota di m 647. (Il letto attuale della Rienza si trova, nei pressi della vecchia centrale elettrica, a m 636 s.l.m.).

Infine altri sondaggi elettrici (nella Tav. II ne sono indicati, per chiarezza, soltanto due con i numeri 13 e 14) nei pressi di Maso Rotondo e della vecchia centrale hanno tolto ogni dubbio sull'imbocco del ramo meridionale dell'antico alveo nella zona della vecchia centrale.

Dato il carattere della presente Nota, che riferisce sui primi risultati raggiunti, non si raccolgono qui integralmente tutte le osservazioni compiute: esse vengono espressamente riservate ad una successiva Memoria più dettagliata.

Due profili geoelettrici eseguiti lungo la linea ferroviaria ad ovest del Bosco delle Forcine (n. 15 e 16) portano a stabilire una quota minima di 725 metri per il tetto del substrato roccioso (a circa 35 m al disotto della superficie del terreno); quota da accettarsi, al momento, con le dovute riserve per le ragioni esposte nelle *Premesse*.

b) *Rilievo sismico*. - È stato già precisato alla fine del § 2 che per la soluzione geofisica del problema proposto sarebbe stato impiegato il metodo sismico, a controllo e ad integrazione delle misure geoelettriche. Poiché però l'Istituto è privo di apparecchiature sismiche, è stato fatto ricorso alla collaborazione della Compagnia Generale di Geofisica che teniamo a ringraziare

per la prontezza con cui ha aderito alle richieste e per la scrupolosità nell'attuare il nostro programma.

Venne adottato il metodo a rifrazione, disponendo i punti di scoppio e i geofoni lungo i cinque profili, contraddistinti nella Tav. II con le lettere A, B, C, D e E. In A furono 3 le basi sismiche e 20 i punti di scoppio; in B 2 le basi e 14 i punti di scoppio. Nelle basi sismiche C e D i punti di tiro furono in numero rispettivamente di 6 e di 4. Del profilo E si parlerà al § 5: pertanto esso resta estraneo a tutte le considerazioni che seguono ora.

Anche con la sismica di rifrazione risultarono ben differenziate nel sottosuolo, oltre ad uno strato superficiale di piccolo spessore, tre zone fondamentali: una superiore, una media e una più profonda (il basamento roccioso) nelle quali le onde sismiche si propagano con velocità rispettivamente di $1000 \div 1500$ m/s, $1700 \div 2000$ m/s, $4000 \div 5000$ m/s.

I risultati portarono alla costruzione delle «sezioni» del fondo roccioso riportate nella Tav. III.

Dal confronto della sez. I, dedotta dalle misure geoelettriche, con la sez. A, ottenuta dalla sismica effettuata lungo il medesimo profilo, risulta una buona concordanza generale nei risultati.

Nella zona indicata con B nella Tav. II, il profilo sismico e l'elettrico s'incrociano presso il punto di tiro n. 8. Quivi i risultati numerici dei due metodi differiscono di 15 m su una profondità di 180 m, con uno scarto quindi inferiore al 10%.

Il profilo sismico in detta zona (cfr. Tav. II) non coincide con quello elettrico: questo era stato effettuato trasversalmente al probabile asse dell'alveo sepolto, mentre per la sismica si decise di giungere con un profilo *unico* (per ragioni di economia) sino alla linea ferroviaria a nord di Sciaves, allo scopo di indagare sull'esistenza, press'a poco sotto tale linea, d'un secondo antico alveo della Rienza, in continuazione del ramo settentrionale che si trova ad ovest del Bosco delle Forcine. In base alle misure geosismiche, eseguite lungo il profilo B, tale evenienza sembra qui da escludersi.

Una quasi identità dei risultati elettrici e sismici si ha anche nella zona C dove, come già precisato nel paragrafo precedente, i sondaggi elettrici attribuiscono al tetto del substrato roccioso una quota di m 647, e negli stessi punti per i dati sismici essa risulta di m 650 circa.

4. CONSIDERAZIONI DEDOTTE DAI PRIMI RISULTATI. — Dalle sezioni raccolte nella Tav. III e da quanto precedentemente detto, si può affermare senza incertezze che l'alveo (sepolto) principale prende inizio presso la vecchia centrale elettrica (D) e s'allarga andando verso Sciaves e l'Isarco.

Sulla Tav. II è indicata anche la direzione probabile dell'asse di questo antico alveo, secondo le misure geofisiche finora effettuate. Il basamento roccioso lungo tale asse partendo da D sale di circa 50 metri andando verso C; procedendo verso B il substrato ridiscende di 30 metri e scende ancora di circa 130 metri da B ed A, giungendo alla quota minima di 490 metri sotto il punto di tiro n. 10 (cfr. Tav. III, sez. III).

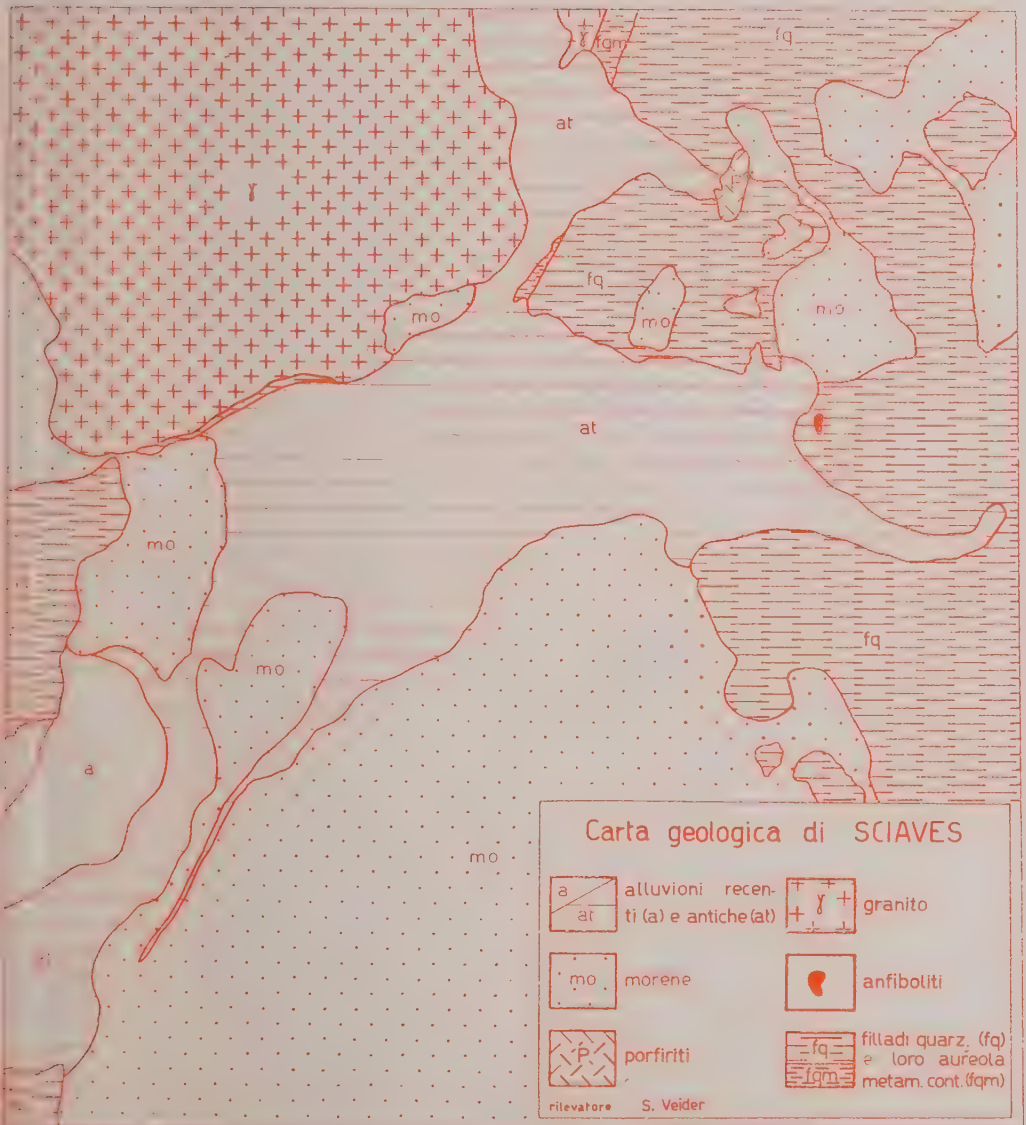
Nella zona indicata con C si ha quindi una soglia rocciosa a contropendenza, della quale è di estremo interesse, dal punto di vista applicativo, stabilire l'esatta posizione ed il punto di colmo.

Resta ancora da esaminare l'andamento del substrato roccioso a nord-ovest del Bosco delle Forcine, nel tratto in cui corre la linea ferroviaria (E), ove la topografia superficiale mostra l'esistenza d'un secondo ramo settentrionale. Le misure geoelettriche hanno indicato, come già detto nel § 3 *a*), una quota del tetto del substrato roccioso di 725 metri in E, mentre le misure sismiche non hanno portato qui alcun utile elemento di confronto. Una precisa valutazione della profondità del substrato roccioso dedotta dai dati sismici non fu possibile, in quanto che il terreno di ricoprimento costituì uno specchio sismico insormontabile a motivo della velocità di propagazione delle onde sismiche (1800-1900 m/s), della ristrettezza della valle sepolta e della probabile alta ripidità delle pareti rocciose.

La sezione B *sembra* escludere, come già detto, la continuazione in profondità del predetto ramo verso sud-ovest. In realtà potrebbe passare a nord del punto di scoppio n. 2 (del profilo B) oppure potrebbe con scarsa profondità immettersi direttamente nel solco principale più profondo, subito a sud-ovest del Bosco delle Forcine.

La concordanza dei risultati ottenuti dai sondaggi elettrici e dal rilievo sismico, entro i limiti di precisione propria dei due metodi, ha garantito in questa zona l'efficacia del metodo geoelettrico per il problema posto. L'indagine geofisica è stata pertanto continuata e completata con tale metodo, meno dispendioso e più rapido dell'altro.

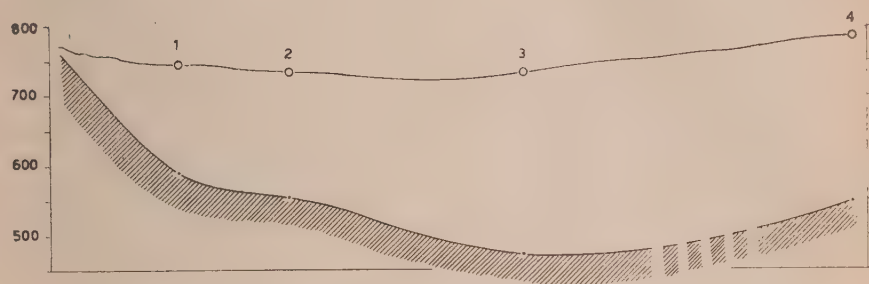
Al fine di saggiare le possibilità d'impiego del *metodo gravimetrico* in questo tipo di ricerca, le misure geoelettriche sono state affiancate da osservazioni con gravimetro. Le une e le altre sono in corso di riduzione e di interpretazione e faranno parte di una successiva dettagliata Memoria.



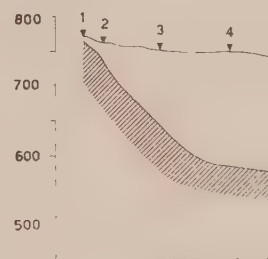


(Spezzone della tavoletta «Fortezza»: riproduzione della cartografia in libera vendita dell'Istituto Geografico Militare, autorizzazione n. 82 del 22 giugno 1961).

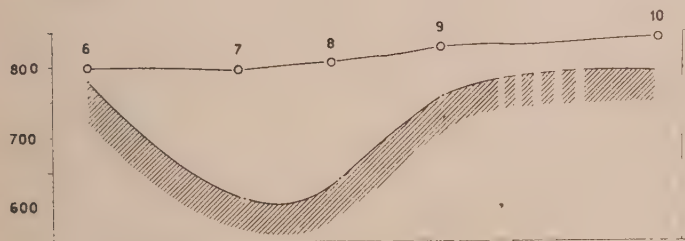
Sez. I



Sez. A



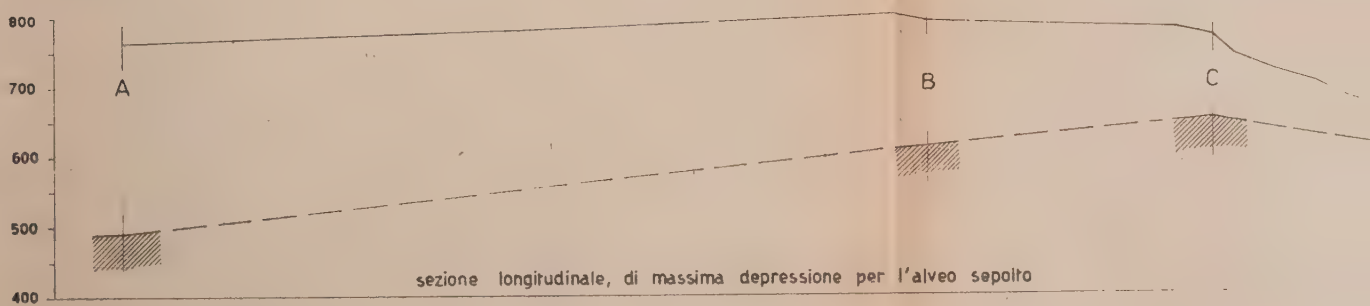
Sez. II

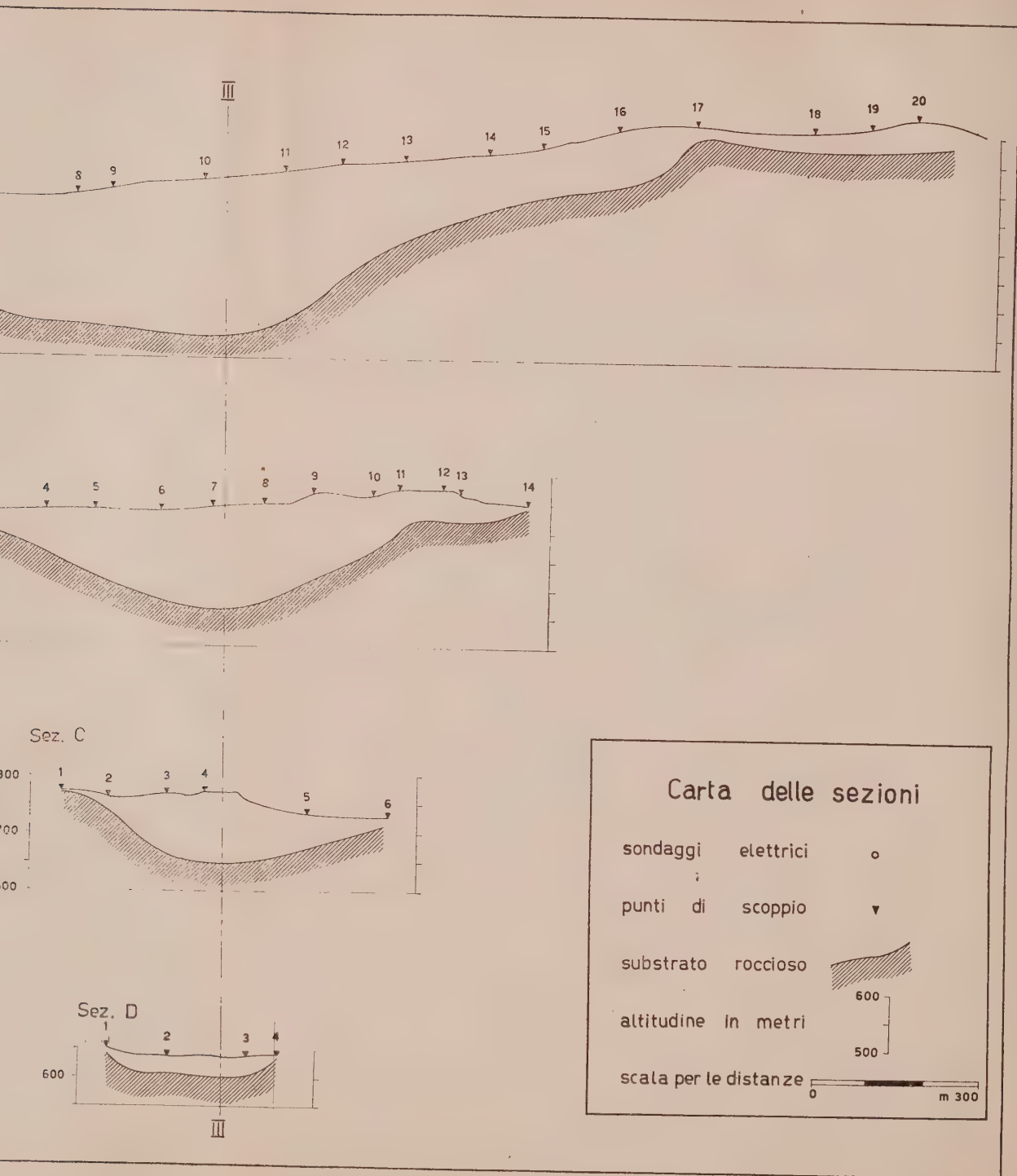


Sez.



Sez. III





Chimica. — *Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans* (*). Nota (**) di ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI e CARLO BORRI, presentata dal Socio G. NATTA.

In diverse Note (1) si è descritto un singolare fatto sperimentale che la numerosità e la riproducibilità delle esperienze ci ha permesso di convalidare: se si misura la tensione superficiale (con il metodo dell'anello) di una soluzione di un composto (non ionico) in funzione della temperatura (nell'uniforme riscaldamento o raffreddamento della soluzione) si può constatare quanto segue: la tensione superficiale decresce regolarmente con l'aumentare della temperatura fino in prossimità del punto di transizione del 1° e del 2° ordine del soluto, quindi risale per raggiungere un valore massimo in corrispondenza di detto punto, per poi riprendere a decrescere regolarmente.

Tale fenomenologia è stata riscontrata per soluzioni di composti fra i più diversi, comprese le soluzioni di alti polimeri. In particolare per questi abbiamo messo a punto una metodica per la determinazione della temperatura di transizione del 2° ordine (2).

Già nei primi lavori si era avanzata l'ipotesi che la fenomenologia descritta fosse relativa alla grandezza considerata in quanto questa è, come è noto, connessa con l'energia libera superficiale. In particolare da tempo si è ammesso l'esistenza di un film di adsorbimento nel quale, come è noto, le molecole acquistano un ordinamento relativo non dissimile da quello che esse presentano in fase solida.

Nelle Note precedenti si è riferito sulla generalità del fenomeno; nella Nota presente si dimostra la validità dell'ipotesi avanzata.

Come è noto gli studi condotti da G. Natta e G. Bruni (3), C. W. Bunn (4), G. A. Jeffrey (5) hanno esaurientemente definito la struttura del poliisoprene trans nelle varie forme polimorfe. D'altra parte i lavori di G. J. van Amerongen (6), e C. W. Bunn (4) hanno definito la temperatura di fusione della fase β (65–66°C) nonché il meccanismo di questa transizione nei confronti di quella della gomma naturale. La numerosità delle informazioni sulla struttura e le proprietà della guttaperca è stata essenziale alla definizione del nostro compito.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Firenze.

(**) Pervenuta all'Accademia il 7 luglio 1961.

(1) « Annali di Chimica », 46, 947 (1956); 46, 950 (1956); 47, 833 (1957); « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 21, 96 (1956); 21, 100 (1956); 26, 231 (1959).

(2) « Rend. Accad. Naz. Lincei », 26, 1 (1959); 28, 371 (1960).

(3) « Atti Accad. Naz. Lincei », 19, 206 (1934).

(4) « Proc. Roy. Soc. », A 180, 40 (1942).

(5) « Trans. Faraday Soc. », 40, 517 (1944).

(6) « J. Pol. Sci. », 6, 471 (1950).

I lavori di H. L. Dinsmore e D. C. Smith ⁽⁷⁾, di L. Mandelkern, F. A. Quinn e D. E. Roberts ⁽⁸⁾, e di H. L. Wagner e J. Flory ⁽⁹⁾ ci hanno suggerito le metodiche più affinate di purificazione.

Misure di viscosità (effettuate con l'apparecchio di Ostwald a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$) su soluzioni di guttaperca in toluolo a varie concentrazioni e sul solvente puro, ci hanno permesso di risalire alla viscosità specifica e da questa alla viscosità intrinseca che, come è noto, è connessa al peso molecolare dalla relazione: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$.

Scelti per K ed α rispettivamente i valori di $5,02 \cdot 10^{-4}$ e $0,67$, il peso molecolare medio del campione di guttaperca esaminato risulta di 141.000 in soddisfacente accordo con i valori ricavati da H. L. Wagner e J. Flory ⁽⁹⁾ per la guttaperca purificata con lo stesso metodo da noi usato. Il grado di polimerizzazione risulta quindi di circa 2070.

Nella fig. 1 si riportano i grafici relativi alla variazione della tensione superficiale delle soluzioni di guttaperca (0,5 %) in toluolo, xilolo, acetato di amile, acetato di butile in funzione della temperatura. La misurazione della tensione superficiale è stata eseguita con il metodo dell'anello, durante il riscaldamento della soluzione al gradiente di 1°C al minuto primo e in atmosfera di azoto. In queste condizioni si è altresì misurata la variazione della tensione superficiale al variare della temperatura dei solventi puri (diagramma superiore).

Dai grafici riportati nella fig. 1 si può constatare:

a) il decremento della tensione superficiale dei solventi all'aumentare della temperatura è lineare, come previsto dalle leggi che regolano tale dipendenza;

b) la variazione della tensione superficiale delle soluzioni di guttaperca all'aumentare della temperatura presenta il fenomeno riscontrato e descritto in altri casi: la tensione superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura fino a circa 62°C , quindi raggiunge un valore massimo (a $66,5^\circ\text{C}$ per la soluzione in toluolo, a $66,6^\circ\text{C}$ per quella in xilolo, a $66,4^\circ\text{C}$ per quella in acetato di amile e a $65,4^\circ\text{C}$ per quella in acetato di butile) oltre il quale torna a decrescere regolarmente.

Le temperature relative ai massimi della tensione superficiale sono in soddisfacente accordo con la temperatura di fusione della guttaperca determinata da altri Autori con metodiche diverse;

c) la soluzione in toluolo presenta (nei confronti delle soluzioni in altri solventi) la diminuzione maggiore della tensione superficiale rispetto a quella del solvente puro alla stessa temperatura. Ne consegue che la guttaperca presenta una tensioattività maggiore in toluolo e questo giustifica la scelta di questo solvente;

d) l'assenza di altri punti singolari nell'andamento tensione superficiale-temperatura ci fa ritenere che solo la forma β sia presente alla interfase.

(7) « Anal. Chem. », 20, 11, (1948).

(8) « J. Am. Chem. Soc. », 78, 926 (1956).

(9) « J. Am. Chem. Soc. », 74, 195 (1952).

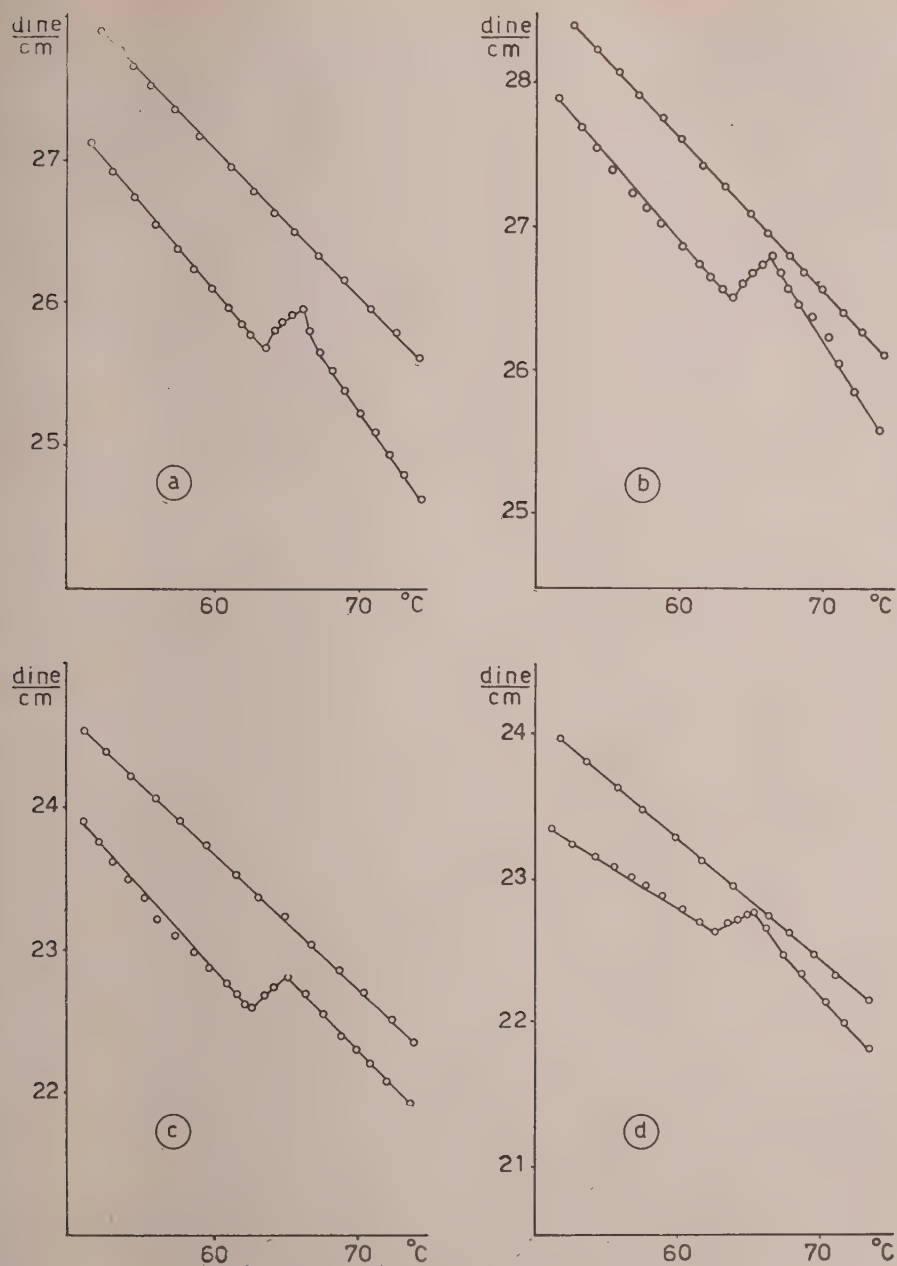


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale ($\frac{\text{dine}}{\text{cm}}$) in funzione della temperatura ($^{\circ}\text{C}$) di soluzioni di gutta-perca in: *a*) Toluolo; *b*) Xilolo; *c*) Acetato di amile; *d*) Acetato di butile.

Ciò constatato, siamo passati allo studio delle isoterme di diluizione e da queste, secondo il procedimento indicato da N. L. Jarvis e W. A. Zismann⁽¹⁰⁾ alle isoterme di adsorbimento.

La soluzione in toluolo era posta in una vaschetta a doppia intercapedine e in quest'ultima circolava il liquido di un ultratermostato che garantiva la costanza della temperatura nell'intervallo $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Le misurazioni sono

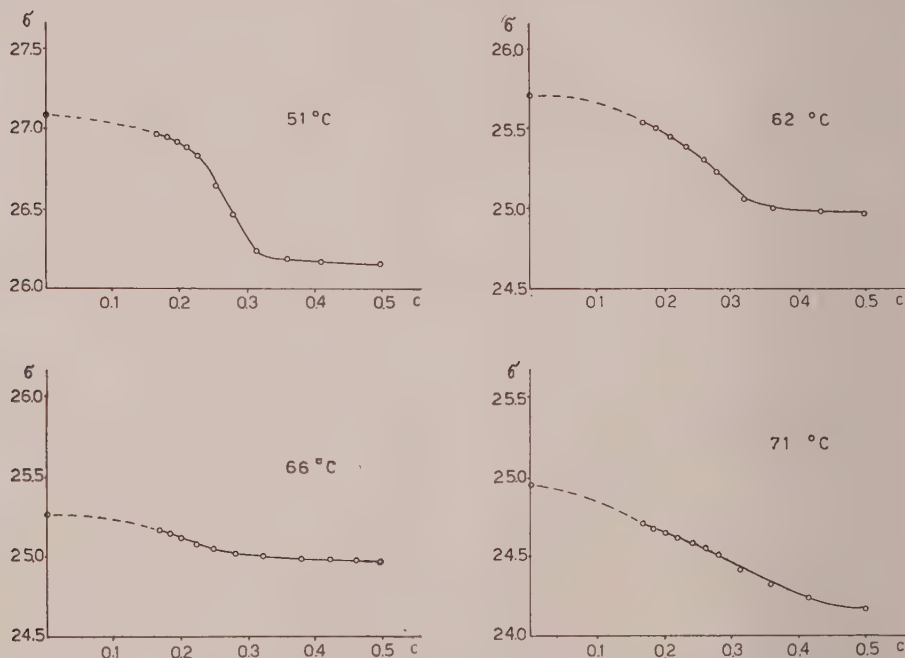


Fig. 2. - Isoterme di diluizione della gutta-perca in toluolo: variazione della tensione superficiale (σ = dine/cm) in funzione della concentrazione (c = grammi/100 ml) a 51°C , 62°C , 66°C , 71°C .

state eseguite sempre con il metodo dell'anello ed in atmosfera di azoto. La diluizione veniva condotta per aggiunta di aliquote successive di solvente.

Le isoterme di diluizione sono state condotte alle temperature di 51°C , 62°C , 66°C e 71°C cioè al di sotto, in corrispondenza e al di sopra del punto di fusione della gutta-perca (rilevato dal massimo nell'andamento decrescente della tensione superficiale con l'aumentare della temperatura). I risultati sono diagrammati nella fig. 2. Come si può notare, il grafico tensione superficiale-concentrazione non è dissimile da quello che si verifica normalmente per sostanze attive in fase inorganica (acqua) con la differenza che, nel nostro caso, l'abbassamento massimo della soluzione è di una sola dine/cm.

L'alta diluizione della soluzione ci ha permesso di passare dalle isoterme di diluizione a quelle di adsorbimento usufruendo della ben nota formula

(10) « J. Phys. Chem. », 64, 150 (1960).

(integrata) di Gibbs:

$$a = -1/RT (\Delta\sigma/\Delta \ln c)$$

essendo $\Delta\sigma$ espresso in dine/cm e c in mole/litro, a risulta espresso in mole/cm². Tale valore moltiplicato per N (numero di Avogadro) e per 10^{-16} ci dà a in numero di molecole per Å².

L'aspetto formale delle isoterme di diluizione è tale che in corrispondenza del « flesso », per applicazione della formula di Gibbs, si ricavano delle isoterme di adsorbimento a « massimo ».

Ciò dimostra esaurientemente l'esistenza di un film di adsorbimento di guttaperca all'interfase soluzione toluenica-azoto.

Solo precise informazioni sull'ordinamento acquisito dalle molecole del soluto all'interfase potrebbero garantirci la validità della legge di Gibbs per soluzioni di alti polimeri; ma, tali informazioni non sono necessarie per assicurare l'esistenza di un film di poliisoprene trans all'interfase poiché già le isoterme di adsorbimento, sperimentalmente ricavate, ne rappresentano una dimostrazione esauriente.

CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI SPERIMENTALI.

Per giungere ad una valutazione semi-quantitativa ammettiamo - per il momento - valida la legge di Gibbs. In tal caso, il numero delle molecole adsorbite alla superficie per Å², in corrispondenza dei massimi di adsorbimento, rispettivamente per l'isoterma di 51°C e di 71°C (cioè al di sotto e al di sopra della temperatura di fusione) risulta $4,2 \cdot 10^{-3}$ e $2,0 \cdot 10^{-3}$.

Le dimensioni dell'ingombro molecolare del poliisoprene trans si possono facilmente dedurre dai dati strutturali noti della guttaperca. La cella ortorombica ha per dimensioni $a = 7,78$ Å, $b = 11,78$ Å e $c = 4,72$ Å e contiene 4 unità monomeriche. L'asse delle catene molecolari è parallelo all'asse c . Il piano normale a tale asse ha un'area di 91,65 Å² e quindi l'area competente alla sezione normale di ciascuna catena è di 22,9 Å². Pertanto la dimensione media dell'ingombro delle macromolecole nella sezione normale all'asse della catena risulta 5,4 Å.

L'area della sezione del monomero isoprenico parallela all'asse c risulta di 27,8 Å².

Ciò premesso - tenendo presente che l'area interfaseale, cioè in pratica la sezione del recipiente usato è circa $34 \cdot 10^{16}$ Å², consideriamo due ipotesi limiti - ovvero, consideriamo le catene, nel film, orientate o normalmente o parallelamente alla interfase. 1) Nell'ipotesi che nel film le catene siano orientate normalmente alla superficie, considerati i valori dell'area interfaseale ($34 \cdot 10^{16}$ Å²) e dell'area sezione normale della catena (22,9 Å²) nell'ipotesi che il film sia in stato condensato (cioè avente la stessa densità della fase solida β) prenderebbero posto sulla superficie circa $1,5 \cdot 10^{16}$ molecole.

Come si è visto, a 51°C il numero delle molecole adsorbite è di $4,2 \cdot 10^{-3}$ per Å² ovvero $1,4 \cdot 10^{15}$ rispetto all'area totale della interfase.

Pertanto - nei limiti di validità delle ipotesi avanzate - in tal caso, il film sarebbe monomolecolare non condensato ed avrebbe per spessore la lunghezza della catena polimerica, cioè 2070 volte la lunghezza del monomero isoprenico.

L'elevato spessore di questo film e l'assenza di una liofilia orientante fa ritenere poco probabile questo ordinamento.

2) Nell'ipotesi che nel film le catene siano orientate parallelamente alla superficie, la dimensione media dell'ingombro delle macromolecole nella sezione normale all'asse della catena ($5,4 \text{ \AA}$) rappresenterebbe lo spessore del film. Questo considerato monomolecolare avrebbe un volume di $1,8 \cdot 10^{18} \text{ \AA}^3$.

Tenuti presenti i valori dell'area sezione del monomero isoprenico parallela all'asse della catena ($27,8 \text{ \AA}^2$) ed il grado di polimerizzazione (2070), le molecole adsorbite a 51°C ($1,4 \cdot 10^{15}$) occuperebbero un'area di circa $8 \cdot 10^{19} \text{ \AA}^2$ e quindi un volume di $4,3 \cdot 10^{20} \text{ \AA}^3$.

Pertanto - nei limiti di validità delle ipotesi avanzate - in tal caso, il film avrebbe uno spessore di circa 240 volte quello competente al film monomolecolare.

Risultati analoghi si ritrovano per le altre isoterme.

Ambedue le valutazioni fatte debbono essere ritenute puramente indicative.

Da questo studio risulta pertanto confermato:

a) nelle soluzioni di guttaperca in solventi organici quali il toluolo esiste un film di adsorbimento;

b) tale film risulta più probabilmente plurimolecolare.

In altri casi ⁽¹¹⁾ e soprattutto per soluzioni di composti ad alto peso molecolare ⁽¹²⁾ è stata ammessa la esistenza di films di adsorbimento plurimolecolare.

Pertanto l'ipotesi da tempo avanzata riceve da questi fatti sperimentali una esauriente conferma. L'ordinamento che le molecole acquistano nel film è simile a quello presentato nella fase solida e pertanto la fenomenologia descritta e riscontrata in tanti casi trova nell'esistenza di tale ordinamento la sua più consona interpretazione.

Si è sempre parlato di film di adsorbimento per la sola ragione che misure di adsorbimento rivelano l'esistenza del film. Però, questo è verosimilmente diverso da quelli che si verificano per esempio alla superficie di soluzione di alcoli, acidi, etc. cioè di sostanze aventi gruppi polari e presentanti pertanto una liofilia determinante il loro orientamento. Sarebbe opportuno distinguere questi due tipi di film. Ciò è una questione puramente formale che pensiamo di rimandare quando potremo avere più precise notizie sull'effettivo ordinamento nei film di alti polimeri alla superficie interfase delle soluzioni.

Al Ch.mo Sir prof. G. Natta, i nostri più vivi ringraziamenti per i preziosi consigli datici.

(11) YING FU e F. E. BARTELL, «J. Phys. & Coll. Chem.», 54, 537 (1950); J. W. BREITENBACH e H. EDELHÄUSER, «Monatsch. Chem.», 84, 385 (1953).

(12) J. POURADIER, «J. Chim. Phys.», 46, 627 (1949); J. POURADIER e M. ABRIBAT, *Congrès de Physique Superficielle, Bordeaux* (1947), Surface Chemistry, p. 135.

Embriologia. — *Azione del sistema nervoso e della coda nella trasformazione da coda in arto nei trapianti di Triton cristatus su Discoglossus pictus* (*). Nota (**) di NUNZIA FARINELLA-FERRUZZA, presentata dal Socio G. COTRONEI.

INTRODUZIONE.

a) In alcuni lavori precedenti (1950, 1953, 1956, 1957, 1959) ho comunicato che se si eseguisce il trapianto del bottone codale di *Triton cristatus* su embrioni di *Discoglossus pictus* la compatibilità tra i tessuti derivati dal trapianto e quelli dell'ospite può perdurare oltre la metamorfosi dell'ospite; e che dal trapianto, dopo un primo sviluppo di una coda normale, completa e mobile, si costituisce, se il trapianto fu eseguito sul territorio presuntivo dell'arto dell'ospite, un vero e proprio arto, sebbene difettoso.

b) Lo studio istologico di questi arti risultanti dalla trasformazione della coda, ha mostrato che le nuove strutture di arto derivano, a seguito di un ridifferenziamento, dai tessuti della coda. Non tutti i tessuti della coda partecipano però a questo ridifferenziamento: infatti il tessuto neurale e il tessuto cordale vanno previamente in degenerazione. Le cartilagini e i muscoli dell'arto derivano dalle cellule mesenchimali e muscolari sdifferenziate della coda.

c) La percentuale di trasformazione di coda in arto è relativamente molto bassa: su centinaia di casi l'ho osservata solo in dieci. Il successo di questa trasformazione è certamente influenzato dalla ubicazione del trapianto: se questo viene a trovarsi direttamente sul campo dell'arto dell'ospite questa trasformazione è più facile; ma sicuramente altri fattori sono in giuoco.

d) È stato appunto allo scopo di determinare la natura di questi altri fattori che sono stati eseguiti i seguenti esperimenti.

Il punto di partenza di questi esperimenti è stato il fatto che negli arti da trasformazione il sistema neurale e cordale si presentano in degenerazione. Fu, perciò, supposto che la trasformazione della coda in arto si verifichi solo quando il sistema nervoso e il sistema cordale, cadendo in degenerazione, perdono il controllo morfogenetico delle strutture circostanti.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Zoologia dell'Università di Palermo, sotto la direzione del prof. G. Reverberi.

(**) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1961.

MATERIALE E TECNICA.

Come materiale sono stati usati embrioni di *Triton cristatus* allo stadio di bottone codale e neurule di *Discoglossus pictus*. Le operazioni consistettero nel rimuovere dal bottone codale di *Triton* usato per il trapianto:

- a) il sistema neurale;
- b) la corda;
- c) la corda e il sistema neurale.

Come controllo servirono bottoni codali completi di *Triton* trapiantati su *Discoglossus*.

RISULTATI.

I controlli dettero gli stessi risultati che furono descritti precedentemente (Farinella-Ferruzza 1950, 1953, 1956, 1957, 1959): il bottone codale si sviluppa dapprima in una coda completa lanceolata, simmetrica, fornita di corda, sistema nervoso, muscolatura, mesenchima. Nella coda circola sangue dell'ospite.



Fig. 1 (a, b, c). - Sviluppo del bottone codale di *Triton* trapiantato, dopo remozione del sistema nervoso: a) all'ottavo giorno dell'operazione; b) al quindicesimo; c) al ventesimo.

Dopo questo completo sviluppo hanno inizio, all'epoca della metamorfosi dell'ospite, i fenomeni regressivi. Questi si iniziano con l'involuzione parziale o totale delle pinne: il processo regressivo si completa, e in alcuni casi si ha la trasformazione della coda in arto.

a) Rimozione del sistema nervoso.

I risultati ottenuti furono i seguenti: scarso sviluppo del bottone caudale trapiantato: come massimo si ottiene una piccola coda squamiforme con pinne chiare, sottili e provvista di una parte assile di scarso rilievo. Sulla squama si notano i melanofori stellati tipici del *Triton*, disposti come su di una coda normale. Non vi si riscontrò circolazione: qua e là furono osservati invece coaguli di sangue. Il trapianto dopo questo primo differenziamento si riassorbì completamente (fig. 1).

b) *Rimozione della corda.*

Il bottone codale trapiantato possiede il sistema nervoso; esso si sviluppa notevolmente e in qualche caso dà una coda normale (fig. 2). Talora, in essa fu osservata circolazione sanguigna. Alla metamorfosi dell'ospite la coda si riassorbì completamente. Solo in un caso si ebbe la trasformazione della coda in arto (fig. 3).

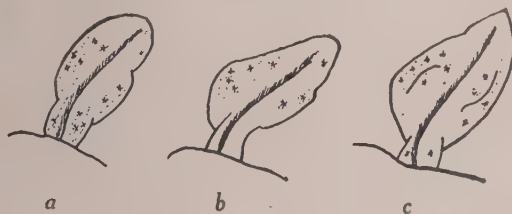


Fig. 2 (a, b, c). — Sviluppo e differenziamento del trapianto di bottone codale di *Triton* dopo rimozione della corda: a) al dodicesimo giorno; b) al ventesimo; c) al trentesimo.



Fig. 3 (a, b, c). — Andamento dello sviluppo del trapianto di bottone codale di *Triton* dopo rimozione della corda: a) differenziamento; b) prima fase di trasformazione; c) trasformazione in arto.

c) *Rimozione del sistema nervoso e della corda.*

Il bottone codale privato di entrambi i sistemi non è capace affatto di svilupparsi in coda, neppure rudimentale. Il trapianto si riassorbe assai precocemente senza lasciare alcuna traccia. Nell'ospite il riassorbimento non determina alcuna reazione.

CONCLUSIONI.

Il problema qui proposto era quello di analizzare le condizioni a seguito delle quali la coda di *Triton*, sviluppatasi in seguito a trapianto del bottone codale sul campo dell'arto di un embrione di *Discoglossus*, si converte in arto. Supposizione di partenza era che, tra l'altro, fattori responsabili di questa trasformazione potessero essere il sistema neurale e cordale propri del trapianto. A seguito della degenerazione di questi sistemi verrebbe meno il controllo morfogenetico; le strutture si sdifferenziano, passano sotto il controllo del campo dell'arto dell'ospite (e forse del sistema nervoso di questo) e si ridifferenziano in strutture tipiche dell'arto. I risultati ottenuti in questi esperimenti dicono soltanto che il bottone codale di *Triton* trapiantato, privo della corda e del sistema nervoso non riesce a svilupparsi in coda; il bottone codale privato del solo sistema nervoso dà una piccola squama che si riassorbe precocemente; esclusivamente nel caso in cui il bottone codale possiede il sistema neurale esso si sviluppa in coda, che si riassorbe però a metamorfosi dell'ospite.

Una indicazione utile è costituita dal caso in cui la trasformazione di coda in arto si ebbe a spese di un bottone codale provvisto di solo sistema nervoso.

BIBLIOGRAFIA.

- N. FARINELLA-FERRUZZA, « Boll. Zool. », 17, 113 (1950).
N. FARINELLA-FERRUZZA, « Riv. Biol. », 45, 523 (1953).
N. FARINELLA-FERRUZZA, « Exper. », 12, 304 (1956).
N. FARINELLA-FERRUZZA, « Acta Embryol. Morphol. Exper. », 1, 171 (1957).
N. FARINELLA-FERRUZZA, « Rend. Ist. Sup. Sanità », 22, 333 (1959).

Embriologia. — *Ricerche sulla meccanica dello sviluppo della bocca nella larva di Discoglossus pictus. (Trattamento del territorio presuntivo della bocca o della cresta neurale trasversa con LiCl) (*)*.
Nota (**) di GIULIA FARFAGLIO, presentata dal Socio G. COTRONEI.

INTRODUZIONE.

1. Tra le numerose ricerche concernenti l'azione esercitata dal LiCl sullo sviluppo embrionale dei Vertebrati quelle di Cotronei (1915-1921) [1] riguardanti l'inibizione del vestibolo boccale degli Anfibi anuri sono di particolare interesse. Queste ricerche, che insieme con quelle di Stockard (1910) [2], Bellamy (1919) [3] e Léplat (1919) [4] possono considerarsi tra le prime della embriologia chimica dei Vertebrati, mostrarono che l'azione del Li si esplica soprattutto sulla regione cefalica determinandovi microcefalia, ciclopia, monorinia ecc.

Per quanto concerne le strutture boccali, Cotronei ottenne larve mancanti di bocca, o con bocca compressa lateralmente e mancante di alcune parti, o con bocca a proboscide sormontata da papille.

Queste anomalie furono riferite dal Cotronei ad alterazioni dei fattori spaziali. Secondo l'autore le correlazioni di sviluppo sono di natura spaziale; l'arresto di sviluppo di un organo influisce su tutto l'insieme degli altri organi. Il Li modificherebbe i processi morfogenetici, inibendo i processi di movimento e di secrezione cellulare; questa azione inibitrice esercitandosi sui neuroblasti, provoca una deficienza spaziale del cervello precordale e quindi di tutti gli abbozzi cefalici, in particolare di quello della bocca.

2. Le successive ricerche, eseguite soprattutto ad opera di Lehmann (1938) [5], Töndury (1938) [6] Hall (1942) [7], Lombard (1952) [8], Masui (1960) [9], Ôgi (1961) [10] apportarono nuovi, fondamentali contributi all'embriologia causale. Esse mostrarono, infatti, che il Li agisce in diversi modi ma soprattutto sul materiale corda-mesodermico, causandone la uniformizzazione: in conseguenza di ciò il materiale presuntivo cordale viene convertito in somiti.

Il Li, però, agisce anche sull'intestino branchiale e particolarmente sulle tasche jomandibolari, che risultano profondamente inibite nel loro sviluppo (Lehmann, 1938) [5].

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Zoologia della Università di Palermo, sotto la Direzione del prof. G. Reverberi.

(**) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1961.

Secondo queste ricerche l'azione del Li abbasserebbe i poteri induttivi dell'organizzatore.

3. Recenti ricerche (Fagone, 1959) [11] [12], infine, hanno messo in luce, nell'ectoderma della cresta neurale trasversa, un'azione inducente sul territorio presuntivo della bocca: mediante trapianti si è veduto che formazione di bocca si ha solo nel caso in cui il territorio presuntivo di essa si trova in relazione con la porzione più centrale della cresta neurale trasversa.

4. Dai dati bibliografici ora presentati scaturisce la questione se l'azione del Li, per quanto riguarda la formazione della bocca, si eserciti direttamente su tale territorio presuntivo o non piuttosto sul territorio responsabile della induzione e cioè la cresta neurale trasversa.

Intervenendo col Li, separatamente, sul territorio inducente prima della determinazione, o sull'indotto, si può rilevare, quanto, dello sviluppo della bocca, sia responsabile l'uno o l'altro territorio.

MATERIALE E TECNICA.

Come materiale per questi esperimenti furono usate uova di *Discoglossus pictus*.

Le esperienze eseguite furono le seguenti:

1° trattamento dell'uovo, allo stadio di giovane gastrula, con soluzioni di LiCl;

2° sostituzione della cresta neurale trasversa di un embrione normale, con la cresta neurale trasversa di un embrione trattato al Li, e viceversa.

Le modalità tecniche eseguite in questo tipo di operazione sono quelle usualmente adoperate nella tecnica dei trapianti embrionali.

RISULTATI DELLE ESPERIENZE.

1) *Trattamento con il LiCl delle uova allo stadio di gastrula iniziale.*

1° Questi esperimenti hanno avuto lo scopo di determinare a quali concentrazioni il trattamento con Li determina, in *Discoglossus*, le anomalie boccali descritte dal Cotronei in *Rana* e *Bufo*. Solo a seguito di tale determinazione poteva venirsi a dare seguito alle esperienze di trapianto che costituiscono la parte principale di questo lavoro.

Per quanto concerne *Rana esculenta* e *Bufo vulgaris*, Cotronei ha stabilito che le concentrazioni più efficaci di LiCl, sono M/10 ed M/12 fatte agire sulla gastrula iniziale per 10-12 ore.

2° Sulle uova di *Discoglossus*, allo stadio di gastrula iniziale, furono fatte agire le concentrazioni M/10 ed M/5.

a) La concentrazione M/10 per 12 ore si rivelò troppo debole, in quanto in essa gli embrioni si svilupparono in modo del tutto, o quasi, normale.

b) La concentrazione M/5 fatta agire per 12 ore causò gravi disturbi di sviluppo: si ebbero exogastrule, neurule malformate, girini con totale assenza degli organi cefalici.

c) I risultati migliori si raggiunsero facendo agire la soluzione M/5 solo per 3 ore. In tali condizioni lo sviluppo procede apparentemente in modo normale e solo un pò ritardato rispetto ai controlli; la gastrulazione e la neurulazione avvennero normalmente; al formarsi degli organi cefalici comparvero le prime anomalie. L'organo adesivo si presentò in modo appiattito e privo delle lobature caratteristiche. Le fossette olfattive si presentarono allungate, spesso fuse. La bocca in alcuni casi si dimostrò addirittura assente, in altri più o meno anomala; le anomalie furono di due tipi.

In un primo tipo la bocca si presentò a proboscide dallo stelo notevolmente lungo, e terminata da papille: in questi casi non si formarono le labbra non si ebbe la comunicazione del cavo faringeo con l'esterno, non si formò becco corneo.

Nel secondo tipo la bocca si presentò con labbra fornite di papille e dentelli, questi in numero ridotto e disposti disordinatamente; in altri casi tutto il vestibolo boccale apparve fortemente compresso lateralmente, con le labbra riunite a cerchio; in particolare il labbro inferiore apparve più ridotto e spesso conformato a fungo.

In conclusione tutte le anomalie descritte così accuratamente dal Cotronei in *Rana* e *Bufo* furono riscontrate anche in *Discoglossus*; le concentrazioni di LiCl più efficaci risultarono quelle a M/5 per 3 ore.

II) *Sostituzione di cresta neurale trasversa di embrione normale con cresta neurale trasversa di embrione trattato al Li, e viceversa.*

Queste operazioni furono divise allo scopo di stabilire a quali fattori siano da riferirsi le anomalie boccali che insorgono a causa del trattamento con LiCl. Secondo gli esperimenti della Fagone (1959) la formazione della bocca è dovuta all'azione induttiva esercitata sul territorio presuntivo boccale, dagli elementi ectomesodermici migrati dalla cresta neurale trasversa. Per tale indagine furono utilizzati embrioni dello stadio di piastra neurale; le operazioni furono di due tipi. In generale va rilevato che tanto gli embrioni al Li che servirono come donatori della cresta neurale trasversa, come gli embrioni al Li che servirono come ospiti, furono trattati sempre con concentrazioni M/5 per 3 ore, a partire dalla gastrulazione.

Nel caso del prelevamento della cresta neurale trasversale va avvisato che essa fu prelevata e trapiantata con il sottostante tetto archenterico: la porzione anteriore della piastra neurale non fu prelevata, nell'asportazione della cresta.

a) *Trapianto della cresta al Li al posto della cresta normale* (fig. 1).

I risultati ottenuti con questo tipo di trapianto possono riassumersi come segue:

La bocca si forma in modo normale nella totalità dei casi; le diverse porzioni boccali sono come nei controlli; l'unica anomalia che fu notata,

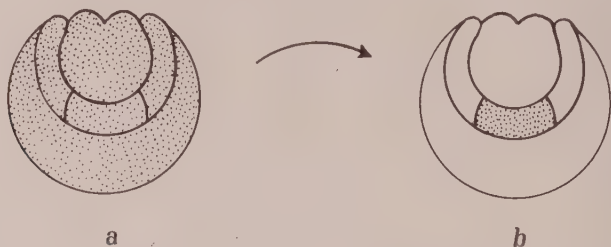


Fig. 1. - Trapianto di cresta neurale trasversa di embrione trattato al Li al posto di cresta neurale normale; in *a* embrione al Li; in *b* embrione normale con il trapianto.

in qualche caso, fu a carico del labbro superiore che risultò incompleto; questa malformazione non appare mai tra le malformazioni dovute al Li; per il resto la bocca apparve regolare nella forma, e completa di dentelli e papille.

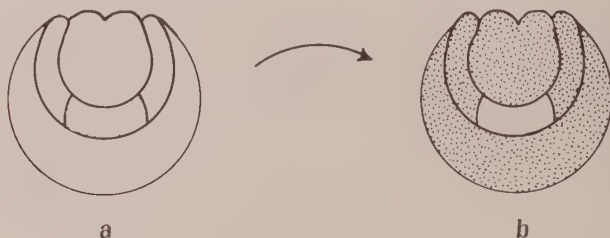


Fig. 2. - Trapianto di cresta neurale trasversa di embrione normale al posto di cresta neurale di embrione trattato al Li; in *a* embrione normale; in *b* embrione al Li con il trapianto.

b) *Trapianto di cresta neurale normale al posto della cresta di un embrione trattato al Li* (fig. 2).

La cresta neurale trasversa prelevata da un embrione normale fu trasferita ortotopicamente in un embrione trattato al Li.

I risultati di questo tipo di esperimenti possono riassumersi come segue.

Gli embrioni, nella quasi totalità dei casi, presentano le tipiche anomalie dell'apparato boccale dovute al Li. In molti casi non vi è alcuna differenza con gli embrioni trattati al Li, di cui fu riferito nel paragrafo precedente. L'apertura boccale rimane impervia, le labbra compresse lateralmente, con

gli angoli congiunti al centro; il becco corneo talora manca completamente o almeno in parte; i dentelli sono scarsi in numero e disposti disordinatamente.

Spesso si ha la formazione delle caratteristiche proboscidi al posto delle labbra.

DISCUSSIONE.

1° I risultati ottenuti nei presenti esperimenti mostrano chiaramente che:

a) territorio presuntivo boccale normale + cresta neurale trasversa trattata al Li dà una bocca normale;

b) territorio presuntivo boccale trattato al Li + cresta neurale trasversa normale dà bocca anomala.

Insieme con questi risultati va rilevato che (Fagone, 1960) [12] la cresta neurale trasversa è l'induttore normale della bocca.

2° I risultati esposti trovano spiegazione soddisfacente ammettendo che la formazione della bocca sia dovuta ad opera di diversi e successivi processi induttivi. Secondo questa ipotesi il materiale ecto-mesodermico migrato dalla cresta neurale trasversa agirebbe sull'entoderma anteriore inducendolo a divenire entoderma *boccale*; l'entoderma boccale, a sua volta, agendo sull'ectoderma soprastante, lo indurrebbe a divenire ectoderma boccale. Affinché possa formarsi una bocca normale la catena induttiva naturalmente non deve essere interrotta.

Secondo i risultati di questi esperimenti il LiCl non agirebbe direttamente sul territorio della *cresta* neurale: le proprietà tipiche delle cellule della cresta neurale trasversa al Li, perciò, non verrebbero alterate: esse, migrando e portandosi intorno all'entoderma cefalico, vi eserciterebbero le loro proprietà induttive.

L'azione del Li si eserciterebbe, invece, sull'entoderma *boccale*. A causa di questa azione l'entoderma non risponderebbe più alle sollecitazioni induttive dell'ecto-mesoderma migrato dalla cresta neurale trasversa; e perciò esso non trasmetterebbe più all'ectoderma soprastante, gli stimoli induttivi necessari per la sua trasformazione in ectoderma boccale.

Che l'azione del Li si eserciti sull'entoderma cefalico è attestato dai risultati di numerosi sperimentatori: così ad esempio il Lehmann (1938) [5] che scriveva:

«Bei synophtalmen und ziklopischen Keimen ist die Entwicklung der Hyomandibularen Taschen stark gehemmt. Je hochgradiger die Ziklopie ist, um so geringer ist die Entfaltung der Hyomandibulartasche, insbesondere auch ihre laterale Ausdehnung».

L'ipotesi prospettata, d'altra parte, può essere facilmente sottomessa ad indagine sperimentale: a questo proposito sono già in atto nuovi tipi di esperimenti.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. COTRONEI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, (1915); « Riv. Biol. », 3, 471 (1921).
- [2] C. R. STOCKARD, « Amer. Jour. Anat. », 10 (1910).
- [3] A. W. BELLAMY, « Biol. Bull. », 37, 312 (1919).
- [4] G. LÉPLAT, « Arch. de Biol. », 30, 231 (1919).
- [5] F. E. LEHMANN, « Archiv. Entwicklungsmechan. Organ. », 138, 106 (1938).
- [6] G. TÖNDURY, « Arch. Entwicklungsmech. Organ. », 137, 510 (1938).
- [7] T. S. HALL, « Jou. Exp. Zool. », 89, 1 (1942).
- [8] G. L. LOMBARD, Rijksuniversiteit te Utrecht (1952).
- [9] G. MASUI, « Mem. Knan Un. Sci. », Ser. no. 4, 79 (1960).
- [10] K. I. ÔGI, « Embryol. », 5, 384 (1961).
- [11] A. FAGONE, « Acta Embryol. Morphol. Exper. », 2, 133 (1959).
- [12] A. FAGONE, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 28, s. 8^a 249 (1960).

Fisiologia vegetale. — *Vie di ossidazione della frazione extramitocondriale dei coenzimi piridinici.* — II. *Sulla localizzazione intracellulare della monodeidroascorbico riduttasi nelle piante superiori* (*). Nota di SERGIO COCUCCI ed ERASMO MARRÉ, presentata (**) dal Socio S. TONZIG.

Diversi Autori [1-5] hanno rilevato in tessuti di piante ed animali superiori, e nel lievito, la presenza di un sistema enzimatico capace di trasferire elettroni dai coenzimi piridinici ridotti a un composto di ossidazione intermedia dell'acido ascorbico (AA), presumibilmente identificabile in un radicale libero a vita breve, l'acido monodeidroascorbico (MDHA). Questo sistema rappresenta, per la riduzione dei prodotti che si formano in seguito all'ossidazione dell'AA, nella cellula, una via alternativa all'unica precedentemente nota, utilizzante come donatore di elettroni il glutatione ridotto, come accettore l'acido deidroascorbico, e come enzima la deidroascorbico riduttasi.

L'abbondanza della attività MDHA riduttasica in diversi tessuti suggerisce che questo sistema possa essere importante per la riossidazione dei coenzimi piridinici che, nella cellula, vengono ridotti dalle reazioni respiratorie; e, in particolare, per le frazioni extramitocondriali di tali coenzimi, le cui vie di ossidazione sono tuttora largamente inesplorate. Rendono inoltre interessante lo studio di questo sistema enzimatico i dati che lo presentano come specificamente interessato ad alcuni importanti aspetti del metabolismo fotosintetico [6], di sintesi degli steroidi [4] e, forse, della crescita [7].

Circa la localizzazione endocellulare di questa attività enzimatica si hanno, finora, conoscenze soltanto frammentarie; Staudinger e coll. [8] ne hanno dimostrato la presenza nella frazione microsomiale del tessuto corticale della surrene; Marré ed Arrigoni lo hanno estratto da cloroplasti isolati e ripetutamente lavati [6]; Arrigoni, Rossi e Marré, infine, hanno trovato che una apprezzabile attività MDHA riduttasica è presente nei « preparati mitocondriali » ottenuti centrifugando omogenati di tessuti di piante superiori in presenza di KCl 0,25 M [5].

Con le presenti ricerche ci è parso opportuno tentare di giungere ad una identificazione più precisa del tipo di particelle sedimentabili cui la MDHA riduttasi appare legata. Recenti ricerche eseguite in questo laboratorio dimostrano, infatti, che almeno tre tipi di particelle diverse concorrono a formare la cosiddetta « frazione mitocondriale » estraibile da tessuti di piante superiori; e cioè, oltre ai normali mitocondri, particelle apparentemente più

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Scienze Botaniche, Laboratorio di Fisiologia vegetale dell'Università di Milano. Centro di Studi per le Ossido-riduzioni nei Vegetali del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 giugno 1961.

grandi e capaci di ossidare il glucosio 6-P, nonché particelle più piccole dei mitocondri, presumibilmente rappresentanti una contaminazione da parte della « frazione microsomiale ».

MATERIALE E METODI.

Lo studio è stato fatto su radici di piantine di Pisello di età di 5 giorni, e su fettine preparate di fresco da tuberi di Patata al termine del periodo di riposo. Il materiale veniva tritato in 2 volumi di tampone di Tris 0,05 M, pH 7,4, contenente saccarosio 0,4 M e versene 0,005 M; e le varie frazioni venivano separate, con centrifuga Spinco, ricorrendo alle forze centrifughe indicate nelle tabelle. I sedimenti così ottenuti venivano risospesi nella stessa soluzione, ricentrifugati (lavaggio), risospesi in 3 ml di tampone ai fosfati 0,01 M, pH 7,4 contenente Triton a concentrazione 0,1 %, infine ricentrifugati e il sedimento scartato. L'aggiunta di Triton aveva per scopo di solubilizzare l'attività MDHA riduttasica delle particelle e presentava il vantaggio di ridurre notevolmente l'attività DPNH e TPNH ossidasica di questi preparati, attività che disturba il dosaggio di quella del sistema studiato. Il dosamento dell'attività MDHA riduttasica veniva effettuato nel sopranatante dell'ultima centrifugazione opportunamente diluito; mentre il sopranatante dell'ultima centrifugazione veniva sottoposto a dosamento senza particolari trattamenti.

Determinazioni di attività enzimatica. - La attività MDHA riduttasica è stata determinata per via spettrofotometrica, come diminuzione di densità ottica a 340 m μ nelle condizioni precedentemente descritte [5], usando come agente ossidante dell'AA, e quindi come generatore di MDHA, solfato di rame a bassa concentrazione. La determinazione delle attività DPNH e TPNH ossidasiche dei diversi preparati, che potrebbero simulare un'attività MDHA riduttasica, sono state eseguite seguendo allo spettrofotometro l'ossidazione dei due coenzimi, in condizioni identiche a quelle della determinazione dell'attività MDHA riduttasica, ma in assenza di AA. Nel caso di simultanea presenza di attività ossidasica e di attività, MDHA riduttasica, il valore della seconda è stato calcolato sottraendo dall'attività totale (osservata in presenza di AA) l'attività ossidasica. È da tener presente che il trattamento dei sedimenti era tale che larga parte dell'attività ossidasica andava perduta, mentre il recupero di quella MDHA riduttasica appariva sempre soddisfacente. Il termine « attività ossidasica » non è applicato qui specificamente ad enzimi, ma alla somma delle condizioni, presenti nell'estratto, responsabili dell'ossidazione di una frazione di coenzimi ridotti da parte dell'ossigeno, e in assenza di AA.

In nessun caso si sono avute interferenze da parte della deidroascorbico glutatione riduttasi.

ESPERIENZE E RISULTATI.

A) Radici di Pisello.

Reperti precedenti avevano dimostrato la presenza, nei tessuti di Pisello, di una attività MDHA riduttasica capace di utilizzare sia DPNH che TPNH come donatore di elettroni. Poiché, dei due substrati, il DPNH viene attaccato preferenzialmente, almeno in condizioni di saturazione, nelle esperienze qui descritte ci siamo limitati a studiare l'attività DPNH-MDHA riduttasica.

I risultati riassunti nella Tabella I dimostrano come - nelle radici di Pisello - il grosso dell'attività del sistema studiato si ritrovi nella frazione non sedimentabile a $105.000 \times g$. Il 10 % circa dell'attività totale rimane

tuttavia fissata (nel senso di non essere allontanabile per lavaggio) a particelle che sedimentano tra 20.000 e $105.000 \times g$, quanto a dire nella frazione che contiene il grosso dei microsomi. Le frazioni sedimentali a forze centrifughe inferiori (quella contenente i mitocondri « veri » e quella contenente le particelle ossidanti il glucosio 6-P) presentano attività MDHA riduttasiche molto basse, secondo, ogni evidenza imputabili a contaminazione da parte della frazione « microsomiale ».

TABELLA I.

Attività DPNH ossidasica e DPNH-MDHA riduttasica in frazioni separate mediante centrifugazione frazionata da omogenati di tessuti di radici di Pisello.

Frazione sedimentata tra	Attività, in $\mu\text{moli/gm}$ peso fresco/ora, a 20°C	
	DPNH ossidasica	MDHA riduttasica (dati corretti per l'attività DPNH ossidasica)
500 e $5.000 \times g$	$0,004$	$0,005$
5.000 e $10.000 \times g$	$0,009$	$0,008$
10.000 e $20.000 \times g$	$0,019$	$0,014$
20.000 e $105.000 \times g$	$0,053$	$0,315$
Sopranatante di $105.000 \times g$	$1,020$	$3,310$

Composizione dell'incubato durante il dosamento: per la DPNH ossidasi, $\text{DPNH } 10^{-4}\text{M}$, $\text{CuSO}_4 \ 3 \times 10^{-6}\text{M}$, tampone ai fosfati $0,01\text{M}$ pH $7,4$; per la somma delle attività DPNH ossidasica e DPNH-MDHA riduttasica, lo stesso più AA. $5 \times 10^{-4}\text{M}$.

B) *Tubero di Patata.*

L'unico accenno nella letteratura — per quanto ci è noto — ad una attività MDHA riduttasica in questo materiale consiste in un dato di Hackett (9) secondo cui l'aggiunta di AA a preparati di tubero accelera notevolmente l'ossidazione dei coenzimi piridinici ridotti. D'altra parte, la possibilità di mettere in evidenza e di dosare — sia pure in maniera solo grossolanamente quantitativa — la MDHA riduttasi nei parenchimi del tubero di Patata, è ostacolata dal liberarsi, nell'omogenato, di sostanze che inibiscono l'enzima, soprattutto nella frazione che non è sedimentabile, e che, ovviamente, rimane a contatto molto più prolungato con tali inibitori. I valori dell'attività MDHA riduttasica che abbiamo trovato nei sopranatanti di centrifugazione sono, di conseguenza, molto variabili e non riteniamo di riferirli nel presente lavoro.

Anche per le frazioni sedimentabili ci è sembrato opportuno modificare la procedura seguita per il Pisello, e preparare frazioni aventi tutte lo stesso limite inferiore di velocità di centrifugazione, e limiti superiori progressivamente crescenti. In conseguenza di una tale tecnica gli elementi che sedimentano a forze centrifughe minori sono presenti in tutte le frazioni: quelli più difficilmente sedimentabili comparando solo nelle frazioni sottoposte a forze centrifughe progressivamente crescenti. Questa procedura appare alquanto meno precisa di quella seguita per il Pisello; peraltro è notevolmente più rapida, e quindi più adatta ad un materiale in cui la MDHA riduttasi appare più instabile.

Dai dati dalla Tabella II si osserva come gli elementi sedimentabili presenti negli omogenati di tessuti di tubero portino legata una attività MDHA riduttasica veramente notevole, specie se confrontata a quella che si riscontra negli elementi sedimentabili ottenuti dal Pisello. La MDHA riduttasi nella Patata utilizza come donatori di elettroni sia il TPNH che il DPNH; e il primo meglio del secondo, a differenza di quanto osservato nel Pisello. I dati non sono tuttavia sufficienti a stabilire se si tratti di due enzimi distinti, oppure di un unico enzima capace di attaccare entrambi i substrato.

TABELLA II.

Attività TPNH- e DPNH-MDHA riduttasica in frazioni plasmatiche separate da tessuto di tubero di Patata.

Frazione sedimentata tra	Attività, in $\mu\text{moli/gm}$ peso fresco/ora, a 20° C	
	TPNH-MDHA riduttasi	DPNH-MDHA riduttasi
500 e 3.500 \times g	2,2	0,7
500 e 20.000 \times g	6,6	4,4
20.000 e 105.000 \times g . . .	20,1	7,8

Condizioni come alla Tabella I, ma tampone di Tris anziché fosfati. I dati relativi alla TPNH ossidasi e DPNH ossidasi non sono riportati perché, in questo materiale e in queste condizioni di esperienza l'eventuale interferenza di questi enzimi con l'attività MDHA riduttasica appare trascurabile.

Per quanto riguarda la distribuzione dell'attività nelle diverse frazioni, i dati riuniti nella Tabella II permettono di constatare come la frazione che precipita tra 500 e 3500 \times g. (particelle ossidanti il glucosio 6-P e parte dei mitocondri veri) presenti solo circa il 10% dell'attività sedimentabile totale, mentre la frazione ottenuta tra 500 e 20.000 \times g. (mitocondri veri e larga contaminazione da elementi 'microsomiali') contiene circa metà dell'attività della frazione successiva, tra 5.000 e 100.000 \times g, contenente, oltre agli

elementi sopracitati, il grosso dei componenti della frazione microsomiale tipica. Sembra di poterne dedurre che anche qui, come nel Pisello, gli elementi, cui la MDHA riduttasi è sicuramente legata, siano quelli che si comportano in maniera simile ai microsomi – almeno per quanto riguarda la sedimentabilità – mentre resta impregiudicata, per le ragioni tecniche sopra accennate, la percentuale di attività MDHA riduttasica presente nella frazione non sedimentabile.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

Riassumendo, i risultati finora ottenuti dimostrano che nelle radici di plantule di Pisello e nel tubero di Patata, una frazione non trascurabile, o rispettivamente assai notevole, dell'attività MDHA riduttasica è solidamente legata a strutture sedimentabili, e che è presumibile siano altamente organizzate, del plasma; inoltre che tali strutture differiscono sia dai mitocondri « veri » sia dalle particelle ossidanti il glucosio 6-P, presenti in questi materiali. Tali strutture, almeno per quanto riguarda la loro sedimentabilità, sembrano essere simili ai costituenti della Frazione microsomiale. Il dato sembra interessante, anche perché collegabile con l'analogo reperto di Staudinger e coll. [8] su materiale del tutto diverso (tessuto della surrenale).

L'ulteriore sviluppo della ricerca, portando ad una definizione più precisa delle strutture cui questo interessante sistema enzimatico appare associato, potrà forse fornire elementi utili ad una miglior comprensione del suo significato nel metabolismo cellulare.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. BEEVERS, « *Plant Physiol.* », 20, 265 (1954).
- [2] M. KERN and E. RACKER, « *Arch. Bioch.* », 48, 233 (1954).
- [3] A. NASON, W. WOSILAIT and A. J. TERRELL, « *Arch. Bioch.* », 48, 232 (1954).
- [4] H. KERSTEN, W. KERSTEN and H. STAUDINGER, « *Bioch. Biophys. Acta* », 24, 222 (1957).
- [5] O. ARRIGONI, G. ROSSI e E. MARRÉ, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », 23, 287 (1957).
- [6] E. MARRÉ e O. ARRIGONI, « *Bioch. Biophys. Acta* », 30, 543 (1958).
- [7] E. MARRÉ e O. ARRIGONI, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », 23, 454 (1958).
- [8] H. KERSTEN, G. LEONKAUSER und H. STAUDINGER, « *Bioch. Biophys. Acta* », 29, 350 (1958).
- [9] D. P. HACKETT, « *Plant Physiol.* », 33, 8 (1959).

Fisiologia (Chimica biologica). — *Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non aminici dei tessuti*^(*). Nota ^(**) di ALFREDO CURATOLO, presentata dal Corrisp. G. AMANTEA.

L'importanza universalmente riconosciuta ad alcuni acidi dicarbossilici nell'ambito del metabolismo cellulare ha stimolato da qualche tempo il nostro interesse alla realizzazione di un metodo idoneo per lo studio simultaneo di questi acidi nei differenti organi e tessuti.

Questi acidi, in accordo con la natura catalitica dell'azione loro attribuita, sono presenti nei tessuti solo in piccola quantità, sicché i metodi chimici di analisi e quelli enzimatici si prestano assai poco per indagini sistematiche sul comportamento dei suddetti acidi nei diversi tessuti di diversi animali in differenti condizioni sperimentali, specie quando non si può disporre che di piccole quantità di materiale biologico.

Per indagini di tal genere solo l'analisi cromatografica su carta avrebbe potuto costituire un prezioso ausilio. I tentativi in questo senso sono stati fino a pochi anni fa delusivi a causa della non omogenea migrazione cromatografica su carta dei diversi acidi carbossilici con i comuni solventi neutri tradizionali.

Qualche tempo addietro però Lugg e Overell (1947) [1] sono riusciti a superare tale inconveniente sostituendo quei solventi neutri in uso, con solventi fortemente acidificati per aggiunta di acidi volatili.

Successivamente, con l'impiego di due solventi a differente grado di acidità si poté anche realizzare la cromatografia bidimensionale e, con questa, una migliore risoluzione cromatografica dei singoli acidi di una miscela. Così Benson e coll. (1950) [2] realizzavano la separazione cromatografica di alcuni acidi organici da estratti vegetali, sviluppando i cromatogrammi nelle due direzioni rispettivamente con *butanolo/ac. propionico* e con *fenolo saturo di acqua*.

Più tardi, con l'introduzione di solventi alcalinizzati con ammoniacca, la cromatografia a due dimensioni perfezionava ulteriormente il suo potere di risoluzione dei diversi acidi di un miscuglio, grazie all'impiego consecutivo di un solvente alcalino per una direzione e di un solvente acido per lo sviluppo nell'altra direzione (Cheftel e coll., 1952; Overell, 1952) [5, 6].

Risolto così il problema della separazione cromatografica su carta degli acidi carbossilici, l'applicazione del metodo all'analisi di materiali biologici doveva attendere però la soluzione di un altro problema: quello della rimozione dal materiale biologico di sostanze estranee come i cationi, gli anfoliti e gli anioni inorganici, la cui presenza fortemente interferisce con una regolare migrazione e risoluzione cromatografica degli anioni inorganici in esame.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Roma diretto da G. Martino.

(**) Pervenuta all'Accademia il 22 giugno 1961.

A questo riguardo la desalificazione del materiale biologico per mezzo della elettrodialisi non ha dato i risultati sperati. Infatti, malgrado i numerosi accorgimenti adottati, ivi inclusi quelli recentemente suggeriti da Katz e Chaikoff (1954) [7], non siamo riusciti ad evitare perdite non trascurabili a carico di alcuni importanti acidi dicarbossilici.

Nel 1954 Nordmann e coll. [8], hanno riportato un metodo di analisi cromatografica su carta per la determinazione degli acidi organici non volatili dell'urina, previamente purificata su resina scambiatrice di anioni. Lo stesso gruppo di Autori (1955) [9] ha applicato con buoni risultati quel metodo per l'esplorazione del *ciclo dell'ac. citrico* nell'uomo, studiando l'eliminazione urinaria degli acidi organici dopo carico con succinato.

Avendo da parte nostra controllato la buona riproducibilità del metodo di Nordmann e coll. per l'urina, abbiamo intrapreso una serie di tentativi al fine di estenderne l'applicazione all'analisi dei tessuti. Abbiamo così potuto mettere a punto il metodo che ora descriviamo.

PRELEVAMENTO DEL MATERIALE BIOLOGICO. — Il materiale da esaminare, tessuti o sangue, si preleva con tutti gli accorgimenti atti ad ovviarne, od a ridurne al minimo le possibili alterazioni estravitali. Si opera perciò con la massima rapidità e si congela immediatamente su miscela di *neve carbonica ed alcool* il materiale prelevato, che viene quindi conservato sotto congelamento sino al momento della deproteinizzazione. Quando si debba lavorare su animali di piccola taglia, da sacrificare prima del prelevamento dei tessuti, può essere conveniente uccidere l'animale per immersione in aria liquida, che assicura al tempo stesso la morte istantanea dell'animale ed un rapido congelamento.

L'animale tuttavia può essere sacrificato per decapitazione, facendo seguire rapidamente il prelevamento ed il congelamento del materiale prelevato nel modo già detto. Abbiamo infatti confrontato i risultati ottenuti con entrambi i metodi e non abbiamo osservato apprezzabili differenze, salvo, con il secondo metodo, il reperto di una maggiore quantità di *acido lattico*, che non si realizza però a discapito degli acidi dicarbossilici determinabili.

DEPROTEINIZZAZIONE E PURIFICAZIONE DEL MATERIALE. — Al materiale biologico, pesato mentre ancora congelato, si aggiunge una egual parte in volume di *acido perclorico* 2/3 N. Se si tratta di piccole quantità e sia necessario aggiungere un certo volume di fluido, si aggiunga *acido perclorico* ed acqua in modo da aversi una concentrazione finale dell'acido pari a circa 1/3 N. Il miscuglio viene omogeneizzato con dispositivo adeguato a seconda della quantità di materiale in esame. L'omogenato viene filtrato o centrifugato ed il residuo solido lavato con due piccole aliquote successive di *ac. perclorico* 1/3 N, tenendo ben conto del liquido che si aggiunge al materiale originario.

Il filtrato viene poi neutralizzato con KOH 30% sino a pH di circa 7, controllato su cartina all'indicatore universale. Precipita così, come clorato quasi tutto l'*ac. perclorico* in eccesso. Un'ora di permanenza in ghiacciaia

assicura una più completa precipitazione del clorato, che viene allontanato per filtrazione o centrifugazione.

Il filtrato limpidissimo che si ottiene è purificato facendolo passare attraverso una colonna di resina fortemente basica (*Dowex 2 X8*, oppure *Amberlite IRA 400*, in *ciclo formiato*), come proposto da Nordmann e coll., cui rimaniamo per i dettagli relativi alla preparazione ed all'impiego della resina.

Ciascuna colonna, che contiene 5 ml di resina umida, è capace di fissare circa 6 meq di anioni, capacità sufficiente a trattenere tutti gli anioni presenti in una quantità di filtrato corrispondente fino a g 2 di tessuto.

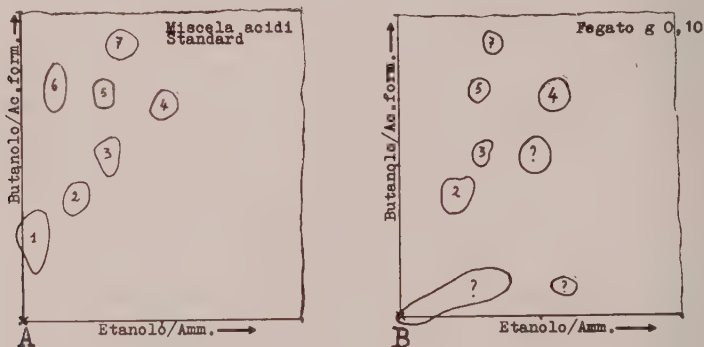


Fig. 1. - Cromatogrammi in doppia direzione rispettivamente ottenuti (A) da una miscela standard di acidi organici e (B) da filtrato aproteico di fegato di ratto, purificato e concentrato: Ac. citrico (1), malico (2), α -chetoglutarico (3), lattico (4), succinico (5), aconitico (6) e fumarico (7).

Un volume di filtrato corrispondente ad una quantità nota di tessuto originario vien fatto passare lentamente (velocità di flusso intorno a 20 gocce/min') attraverso una colonna e l'effluente viene scartato. Si fanno poi passare 50 ml di acqua per lavare la resina ed anche questo effluente viene scartato. Questi effluenti contengono i cationi e gli anfoliti presenti nel filtrato aproteico.

Gli anioni, fissati dalla resina, ne vengono eluiti facendo passare attraverso la resina, lentamente, 80 ml di *ac. formico 6N*. In tal modo restano eluiti tutti gli anioni organici e solo una parte di quelli inorganici, questi però in quantità abbastanza piccola da non interferire con una soddisfacente migrazione e risoluzione cromatografica degli acidi organici che interessano.

Gli eluati sono infine portati a secco mediante distillazione sotto pressione ridotta a 40-45°C ed il residuo ripreso con un volume adeguatamente piccolo di acqua (0,5-1 ml/g di tessuto originario), ed utilizzato per la cromatografia.

Cromatografia. - Il residuo di ciascun campione viene centrifugato per far sedimentare eventuali residui non disciolti. L'estratto limpido che ne risulta, viene applicato su fogli di carta Watman N.1 di cm 20 x 20. Su

ciascun foglio, in un punto a 3 cm dai margini inferiore e destro, si applicano tanti μ l di estratto finale, quanti ne corrispondono a g 0,1-0,2 di tessuto originario.

In una vasca per cromatografia, capace di ospitare sino a 15 fogli insieme, viene avviata la cromatografia ascendente sviluppando per la prima direzione con un solvente alcalino costituito da etanolo, ammoniaca ed acqua (375; 25; 100). Tre o quattro ore di sviluppo per 15-18 cm di migrazione del fronte, sono richieste con questo solvente a 22-24° C. Quindi i cromatogrammi, estratti dalla vasca sono esposti all'aria in ambiente ben ventilato per almeno tre ore.

Dopo avere opportunamente ruotato i cromatogrammi di 45°, essi vengono di nuovo disposti nella vasca per lo sviluppo nella seconda direzione, che viene attuato con solvente acido preparato almeno 48 ore prima con *butanolo, ac. formico ed acqua* (400, 100 e 50). Con questo solvente, due ore di sviluppo sono sufficienti per una migrazione del fronte di 15-18 cm.

I cromatogrammi così sviluppati vengono di nuovo esposti ad evaporare in ambiente ben ventilato per tutta una notte ed alla fine rivelati con verde di bromocresolo 0,05 %. Questo viene preparato con alcool etilico 96°, preventivamente alcalinizzato con NaOH, fino a pH 8, prima di sciogliervi l'indicatore. Qualche goccia di ammoniaca aggiunta al rivelatore è utile per conferire contrasti più netti ai cromatogrammi rivelati, dove gli acidi appaiono come macchie gialle su fondo azzurro.

Altri rivelatori, per i quali rimandiamo alle trattazioni speciali [10, 11, 12], sono stati da noi adoperati solo come ausilio alla caratterizzazione ed identificazione delle singole macchie.

La figura annessa riproduce due cromatogrammi rispettivamente ottenuti da una miscela standard di acidi organici e da un frammento di fegato di ratto.

Il metodo si presta benissimo per lo studio di alcuni acidi dicarbossilici non amminici presenti nei tessuti. Noi lo stiamo applicando in una serie di ricerche, sulle quali ci riserviamo di riferire in successive comunicazioni.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] W. H. LUGG e B. T. OVERELL, « *Nature* », 160, 87 (1947).
- [2] A. A. BENSON, J. A. BASSHAM, M. CALVIN, T. C. GOODALE, V. A. HAAS e W. STEPKA, « *J. Am. Chem. Soc.* », 72, 1710 (1950).
- [3] R. I. CHEFTEL, R. MUNIER e M. MACHEBOEUF, « *Bull. Soc. Chim. Biol.* », 34, 380 (1952).
- [4] B. T. OVERELL, « *Austral. J. Sci. Res.* », 162, 28 (1952).
- [5] J. KATZ e I. L. CHAIKOFF, « *J. Biol. Chem.* », 887 (1954).
- [6] R. NORDMANN, O. GAUCHERY, J. P. DU RUISSEAU, Y. THOMAS e J. NORDMANN, « *Bull. Soc. Chim. Biol.* », 36, 1461 (1954).
- [7] J. NORDMANN, R. NORDMANN, O. GAUCHERY, A. MARTY e J. P. DU RUISSEAU, « *Bull. Soc. Chim. Biol.* », 37, 325 (1955).
- [8] F. FEIGL, *Spot tests*, 2 Vol. Elsevier, Amsterdam, 1956.
- [9] E. LEDERER e M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1957.
- [10] I. SMITH, *Chromatographic techniques*, W. Heineman, London 1958.

Fisiologia degli insetti. — *Osservazioni sperimentali sul ricambio idrico nel Coleottero Tenebrio molitor L.* (*). Nota preliminare (***) di GIORGIO MARCUZZI, presentata dal Socio U. D'ANCONA.

Nel quadro di ricerche sul ricambio idrico-salino nei Coleotteri Tenebrionidi (1-4) ho voluto vedere da una parte se questi animali si comportano come i Vertebrati dinanzi ad una serie di sostanze che per questi ultimi esplicano un'azione diuretica, dall'altra se le sostanze che si comportano come antidiuretici nei Vertebrati e nei Molluschi, hanno la stessa proprietà fisiologica anche negli Insetti. Precisamente, mi sembrava opportuno compiere questo tipo di ricerche per vedere fino a che punto l'apparato emuntore degli Insetti si possa comparare - oltre che da un punto di vista morfologico e istologico - anche da quello fisiologico e farmacologico al nefrone dei Vertebrati: tra gli Autori che si sono occupati in precedenza dell'istochimica e dell'istofisiologia dei malpighiani vedi ad esempio Altmann (5), Raabe (6), Mazzi e Baccetti (7), Berkaloﬀ (8); la fisiologia dei malpighiani degli Insetti è stata studiata particolarmente da Patton e coll. (9), da Lison (10-11) e da Ramsay (12). Per la fisiologia comparata del nefrone dei Vertebrati vedi ad esempio l'esauriente rassegna di Remotti (13).

Nello stesso tempo volevo vedere se ci fosse negli Insetti un organo sensibile, alla stregua della postipofisi dei Vertebrati, all'azione antidiuretica di determinate sostanze chimiche: le osservazioni precedenti di Altmann, Raabe e Núñez (14) sulla regolazione della quantità di acqua negli Insetti e di Florkin e coll. (15-16) sull'idratazione sperimentale nei Molluschi rendevano molto opportune queste ricerche.

(*) Pervenuta all'Accademia il 24 giugno 1961.

(***) Istituto di Zoologia e Anatomia Comparata, Università di Padova.

(1) G. MARCUZZI, « Boll. Zool. », 23, 609 (1956).

(2) ID., « Arch. Zool. It. », 45, 281 (1960).

(3) G. MARCUZZI e P. MISTRELLO, « Riv. Biol. », 51, 353 (1959).

(4) G. MARCUZZI e V. SANTORO, « Ric. Scientif. », 29, 2576 (1959).

(5) G. ALTMANN, « Zool. Anz. Suppl. », 19, 107 (1956).

(6) M. RAABE, « Bull. Soc. Zool. Fr. », 84, 272 (1959).

(7) V. MAZZI e B. BACCETTI, « Redia », 42, 383 (1957).

(8) A. BERKALOﬀ, « C. R. Acad. Sci. », Paris, 249, 2120 (1959).

(9) R. L. PATTON, J. GARDEN e A. D. ANDERSON, « J. Ins. Physiol. », 3, 256 (1959).

(10) L. LISON, « Arch. Biol. », Paris, 48, 421 (1937).

(11) ID., « Z. Zellforsch. », 28, 179 (1938).

(12) J. A. RAMSAY, *Physiological approach to lower animals*, Cambridge 1957.

(13) E. REMOTTI, « Boll. Soc. It. Biol. Sper. », 11, 528 (1936).

(14) J. NÚÑEZ, « Z. vergl. Physiol. », 38, 341 (1956).

(15) M. FLORKIN, « Acta Biol. Belg. », 1, 155 (1941).

(16) M. FLORKIN, M. BAREAU e A. MONAMI, « Bull. Acad. Roy. Belg. », nn. 9-12, 674 (1939).

Le presenti ricerche preliminari furono fatte esclusivamente nella larva matura del Coleottero *Tenebrio molitor* L.⁽¹⁷⁾. È mia intenzione però estendere queste ricerche ad altre specie ad ecologia diversa, soprattutto provenienti da zone aride, al fine di vedere se anche negli Insetti, alla stregua di quanto avviene nei Vertebrati, la fisiologia della diuresi dipende dai costumi dell'animale considerato (cfr. ad esempio Remotti, p. 592).

Usai come diuretici le seguenti categorie di sostanze⁽¹⁸⁾: 1) Diuretici osmotici: acqua distillata; soluzioni ipo-iso- e ipertoniche; 2) Diuretici mercuriali: Salirgan, o mercurio-salicilalil-amido-acetato sodico della Casa Hoechst; Esidron, o sale sodico dell'acido teofillin-mercuri-monossipropilamidedchinolinico della Casa Ciba; 3) Diuretici inibitori dell'anidrase carbonica: Clorotiazide o « Chlotride », della Merck Sharp & Dohme (Italia); Esidrex, o 1,1-diossido della 6-cloro-7 sulfamil-3, 4-diidro-1, 2, 4-benzotiadiazina della Casa Ciba; Sodiuretic, o Benzidroflumetiazide, cioè 1,1-diossido della 3-benzil-3,4-diidro-6-trifluorometil-7-sulfamil-1, 2, 4-benzotiadiazina della SQUIBB; 4) Diuretici xantinici: teobromina e teofillina.

Alcuni di questi prodotti sono stati ottenuti allo stato puro direttamente dalle rispettive Case, e precisamente Clorotiazide, Esidrex e Sodiuretic; ringrazio le Case che mi hanno voluto favorire in questo modo nelle mie ricerche.

Le seguenti sono le dosi approssimative delle singole sostanze iniettate all'animale in 5 μ l di acqua distillata: Salirgan, 1 g/kg di animale; Esidron, 1,15 g/kg di animale; Clorotiazide, da 40 mg a 2 g/kg di animale; Esidrex, 1,25 g/kg di animale; Sodiuretic, 1 g/kg di animale; Teofillina, 0,225 g/kg di animale; Teobromina, 15 mg/kg di animale. Come si vede, le dosi sono spesso di gran lunga superiori a quelle usate in Farmacologia per i Vertebrati.

La quantità di liquido iniettato rappresenta il 3,6 % circa (da 5 a 3,1 %) del peso dell'animale, qualora vengono iniettati 5 μ l, oppure il 5,1 % (da 5,8 a 4,2 %) qualora vengono iniettati 10 μ l.

Dal momento che per dimostrare una vera azione diuretica era necessario ottenere prima l'eliminazione di tutta l'acqua iniettata, ho iniettato a una serie di animali solo 5 μ l al fine di ottenere rapidamente l'eliminazione. Ho eseguito però anche delle esperienze in cui si iniettavano 10 μ l senza aspettare la totale eliminazione di questa quantità di liquido, per esaminare la differenza di velocità - e pertanto di diuresi - dovuta alle varie sostanze introdotte. In questo caso le dosi di sostanza introdotta erano il doppio di quelle su menzionate.

(17) L'esecuzione pratica delle esperienze è dovuta interamente alla dott.ssa Paola Brezzi che ringrazio sentitamente. Ringrazio pure il prof. Tito Berti dell'Istituto di Farmacologia di questa Università che ha voluto leggere criticamente il manoscritto del presente lavoro.

(18) Cfr. MENEGHETTI⁽¹⁹⁾ p. 922. Da tener presente, che, come dice questo autore, la classificazione dei diuretici è approssimativa e criticabile.

(19) E. MENEGHETTI, *Farmacologia*, Padova 1958.

Le varie sostanze vennero iniettate nella cavità dell'emocele; gli animali erano tenuti a digiuno e a temperatura e umidità costanti (27°C e circa l'85 % di u.r.). L'azione diuretica venne stimata pesando gli animali iniettati a vari intervalli, e precisamente dopo 1, 3, 24, 48, e, per alcune sostanze, 72 ore. La perdita di peso osservata, qualora venga riferita ad esemplari controllo, non iniettati, rappresenta la perdita percentuale di acqua, attribuibile con buona approssimazione all'azione delle sostanze iniettate, dal momento che gli animali erano tenuti ad un'umidità tale (85 %) alla quale non si hanno né perdite per traspirazione né acquisto di acqua per assunzione diretta dall'atmosfera.

I risultati ottenuti sono sintetizzati nelle figg. 1-3.

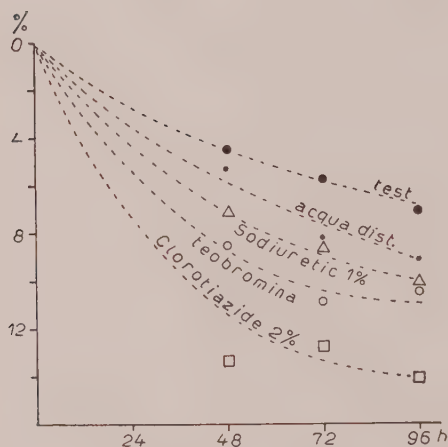


Fig. 1.

Nella fig. 1 sono rappresentati i risultati di iniezioni di 5 μl . Del Sodiuretic e della Clorotiazide è stato usato il prodotto puro. Nella fig. 2 sono rappresentati i risultati di iniezioni di 10 μl . Dell'Esidrex e della Clorotiazide è stata usata una soluzione in cui erano sciolti dei confetti, dimodoché il titolo, pur essendo certamente elevato, era mal definito.

Da un primo esame si dedurrebbe che teobromina e acqua distillata hanno un notevole effetto diuretico; verrebbero secondariamente Esidrex e Clorotiazide. *De-gna di nota la ripetibilità degli esperimenti.*

Se saggiamo ora la significatività delle differenze di eliminazione di acqua rispetto ai controlli, otteniamo i seguenti risultati (per animali cui erano iniettati 10 μl di liquido):

Sostanza iniettata	Significatività	N. di ore	N. di esemplari
Esidrex	Non significativo	24	5
Acqua distillata	»	72	5
»	Sign. tra 1 e 5 %	24	10
Teobromina	Non significativo	72	5
»	Sign. tra 1 e 5 %	24	10
Soluz. ipertonica	Vicino a sign. al 5 %	24	5
» isotonica	Non significativo	24	5
» ipotonica	Non significativo	24	5

Un'esperienza in cui sono state saggiate 5 concentrazioni di clorotiazide dal titolo da 0,5 a 0,04 %, ha dimostrato che gli animali hanno solo

una limitata sensibilità differenziale, in quanto conc. di 0,5 0,25 e 0,17% hanno lo stesso effetto; seguono come intensità di risposta conc. di 0,08 e 0,04%. Si deduce che per la clorotiazide soluzioni che contengono 40 mg/kg

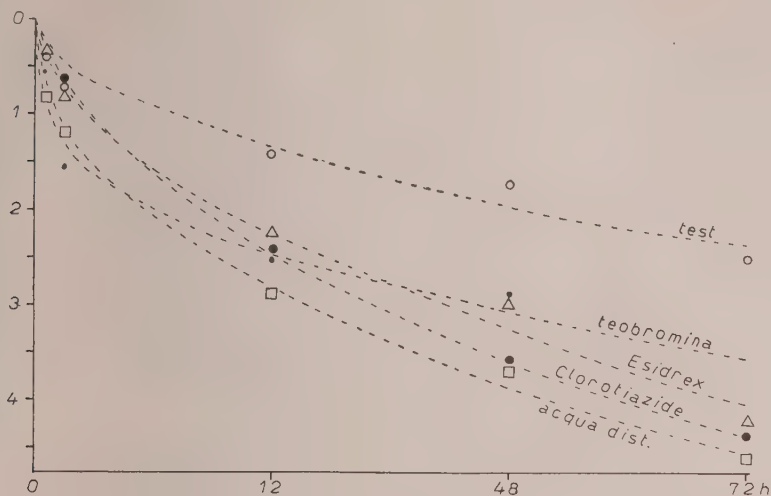


Fig. 2.

hanno un'azione simile a quella dell'acqua distillata; soluzioni con 170 mg/kg hanno un'azione molto più evidente; soluzioni con 2 g/kg hanno azione ancora più energica. Da notare che queste ultime hanno spesso effetto mortale.

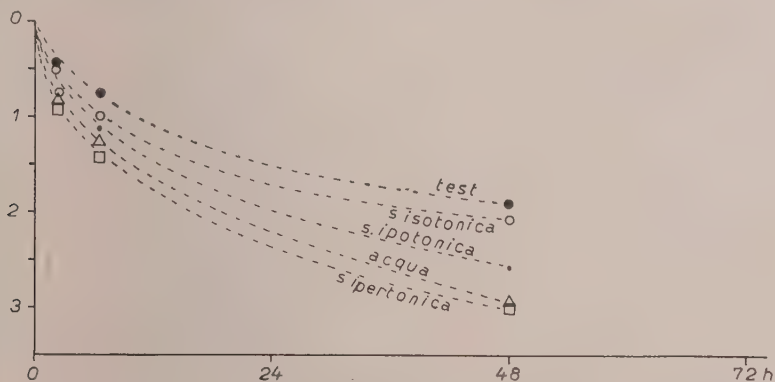


Fig. 3.

Vennero saggiate inoltre le seguenti sostanze che nei Vertebrati e nel genere di Molluschi *Anodonta* (cfr. Florkin e coll.) hanno una netta azione antidiuretica pitressino-simile: luminal 2%, veronal 0,7% e somnifen 1%. I risultati sono visibili nelle figg. 4 e 5. Nella prima sono rappresentati i risultati di iniezioni di 5 μ l, nella seconda di 10.

Il veronal avrebbe un notevole effetto antidiuretico; luminal e somnifén invece non avrebbero effetto alcuno, comportandosi anzi entrambi come

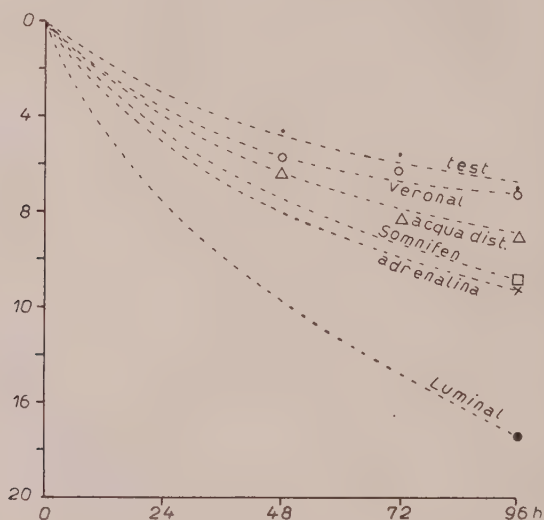


Fig. 4.

diuretici. Per il somnifén purtuttavia si può ammettere una certa azione anti-diuretica, in quanto l'iniezione di questa sostanza (veicolata in soluzione

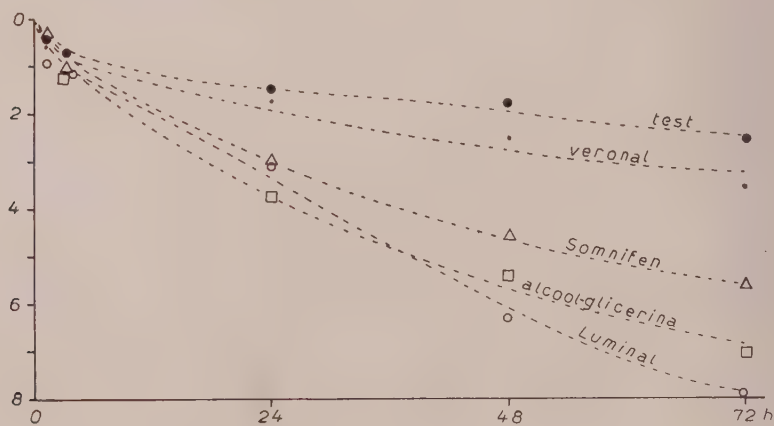


Fig. 5.

alcoholidroglicerica) determina una perdita d'acqua *minore* di quanto determini l'iniezione della sola soluzione di alcool e glicerina.

Se esaminiamo ora la significatività dell'azione dei vari barbiturici usati rispetto ai controlli, abbiamo i seguenti risultati:

Sostanza	Significatività	N. di ore	N. di esemplari
Veronal	Non significativo	72	5
»	»	24	10
Luminal	Signif. all'1 %	24	10

Da notare la decisa azione *diuretica* del luminal.

Infine ho voluto saggiare l'azione dell'adrenalina (cloridrato di Adrenalina F. U. dell'Istituto Sieroterapico Milanese), che in alcuni insetti interviene nella regolazione della quantità d'acqua del corpo. L'effetto di questa sostanza nella larva del *Tenebrio molitor* è alquanto incerto, in quanto in una serie di esperienze sta esattamente a metà tra i controlli e gli esemplari trattati col luminal, in un'altra invece sta vicino a quello del veronal. Da notare che non c'è una differenza statisticamente significativa tra l'azione di una soluzione che contenga 1 γ /cc e quella di una soluzione che contenga 10 γ /cc.

*
* * *

In quanto al meccanismo d'azione delle sostanze diuretiche nella larva del *Tenebrio molitor*, possiamo per il momento avanzare solo delle ipotesi, in attesa che osservazioni istochimiche e istofisiologiche le comprovino⁽²⁰⁾. Precisamente, le conoscenze da una parte della struttura dei malpighiani e del nefrone dei Vertebrati, dall'altra del meccanismo d'azione dei diuretici, ci permettono di affermare quanto segue.

Diuretici osmotici:

a) acqua. La diuresi da acqua nei Vertebrati sarebbe provocata da diminuita concentrazione dell'adiuretina o ormone postipofisario, e verrebbe annullata da autoregolazione, cioè mediante un aumento della concentrazione dell'ormone consecutiva all'eliminazione d'acqua, tipico esempio di servomeccanismo. Secondo Bayliss⁽²¹⁾ sarebbe dovuta anche all'aumento del volume totale dei liquidi del corpo; secondo von Frey poi la diuresi da acqua avverrebbe per aumentata secrezione dei tubuli (cfr. Heidermanns⁽²²⁾). Evidentemente tutte e tre queste azioni si possono avere, almeno teoricamente, anche negli Insetti, senza che noi possiamo oggigiorno dire quale predomini.

b) sali. Secondo Heidermanns, la diuresi da sali è provocata da eccessiva concentrazione di sali; il suo punto d'attacco e il meccanismo di azione possono essere molto vari. Nella diuresi da sali il nefrone (dei Vertebrati) deve eliminare quantità d'acqua più grandi che nella diuresi d'acqua, sebbene

(20) Ho già iniziato delle ricerche sulla distribuzione e abbondanza nel tubulo malpighiano dei Tenebrionidi di vari enzimi ed altre sostanze biologicamente attive (fosfatasi acida e alcalina, succindeidrogenasi, gruppi -SH, riboflavina).

(21) L. E. BAYLISS, *Principles of general physiology*, London 1959-60 (2 vol.).

(22) C. HEIDERMANNS, *Grundzüge der Tierphysiologie*, Struttgart 1957.

ciò si attui mediante un effetto abiologico, in quanto il rene non può eliminare grandi quantità di cloruro di sodio senza un minimo di acqua. Secondo Bayliss, poi (p. 757), l'iniezione o l'ingestione di soluzioni saline iso- o ipotoniche produce nei Mammiferi una diuresi circa uguale a quella da acqua.

Come abbiamo visto, nella larva del *T. molitor* l'effetto dei sali è molto diverso rispetto ai Vertebrati, in quanto solo le soluzioni ipertoniche hanno un effetto circa uguale a quello dell'acqua distillata (ma non maggiore), mentre le soluzioni iso- e particolarmente ipotoniche hanno effetti notevolmente inferiori a quello dell'acqua.

Diuretici xantinici. La teobromina agirebbe mediante un meccanismo in parte sconosciuto, dovuto a svariati fattori, tra cui diminuzione del riassorbimento nel nefrone (tubulo prossimale del Vertebrati). Nel *Tenebrio molitor*, dove probabilmente si ha un orletto striato su tutta la lunghezza del tubo malpighiano, possiamo pensare che si abbia un meccanismo almeno in parte uguale a quello dei Vertebrati. Se però la sua azione implica la presenza di fosfatasi alcalina, allora bisogna pensare che in questo Insetto questa agisca essenzialmente nella parte prossimale del tubo malpighiano, che nella specie di Tenebrionide finora studiata (*Blaps gibba*) è la più ricca di questo enzima (Mazzi e Baccetti).

Diuretici inibitori dell'anidrase carbonica. Determinano (nei Mammiferi) aumento dell'eliminazione dell'ione Na e di conseguenza dell'acqua (cioè diuresi) ⁽²³⁾. Può darsi che abbiano la stessa azione anche negli Insetti, dal momento che anche in questi c'è un meccanismo di formazione di bicarbonati di metalli alcalini analogo a quello dei Mammiferi, che probabilmente implica l'esistenza, a livello dei malpighiani, della anidrase carbonica (cfr. Ramsay p. 60 e schema relativo, dove, al posto dei fosfati dei Mammiferi, ci sarebbero urati).

Diuretici mercuriali. Secondo Meneghetti, ci sarebbe riduzione del riassorbimento del sodio al livello del tubulo prossimale del rene dei Mammiferi e l'azione sarebbe dovuta all'affinità delle molecole organiche del diuretico per la succindeidrogenasi dei nefrociti, in quanto questo enzima contiene gruppi -SH che sarebbero bloccati dai mercuriali organici (p. 923). Oltre all'inibizione del riassorbimento, pare ci sia anche diminuzione dell'idrofilia dei tessuti operata dal farmaco (p. 256). Dal momento che nei Coleotteri Tenebrionidi (o per lo meno nella specie finora studiata, *Blaps gibba*) la succindeidrogenasi sarebbe particolarmente abbondante nella porzione mediana del malpighiano, potremmo forse pensare che è qui che si fa risentire particolarmente l'azione diuretica di questa categoria di sostanze.

(23) Il meccanismo d'azione di questi diuretici sarebbe dovuto in parte alla inibizione dell'anidrase carbonica, in parte all'inibizione del trasporto attivo di ioni Na (cfr. ad esempio Marro e Azzolini) ⁽²⁴⁾.

(24) F. MARRO, e G. AZZOLINI, « Riv. Biol. », 53, 177 (1960).

*
* * *

In quanto, all'esistenza di sostanze antidiuretiche e relativa azione, possiamo dire soltanto che esiste un barbiturico, il veronal, che impedisce l'eliminazione dell'acqua iniettata al *Tenebrio molitor*. Degna di nota la differenza rispetto al luminal, la cui molecola differisce da quella del primo solo per un gruppo fenile che sostituisce un etile. Da notare pure che il somnifén, che contiene del veronal, oltre all'acido allilisopropilbarbiturico, ha una azione intermedia tra quella del veronal e quella del luminal, non solo, ma ha certamente un'azione antidiuretica in quanto, come abbiamo visto, ritarda l'eliminazione di acqua dovuta all'iniezione di una soluzione alcoolidroglicerica, che è il veicolo nelle fiale di somnifén.

Che ci sia un'azione così diversa da parte di sostanze antidiuretiche tra Vertebrati e Molluschi, da una parte, e Insetti dall'altra è comprensibile, allorché si pensi che anche in seno ai Vertebrati l'azione antidiuretica della pitressina è qualitativamente diversa, ad esempio, nell'uomo e nei Rettili, mentre manca completamente negli Anfibi e nei Pesci (cfr. Burgess at alii ⁽²⁵⁾). Secondo questi Autori la differenza di azione sarebbe dovuta però non a diversa sensibilità da parte dei centri nervosi, ma bensì alla diversa organizzazione degli emuntori. Del resto anche Florkin trova una differenza di azione sui Molluschi da parte dei vari barbiturici presi in considerazione. Secondo Benedicenti ⁽²⁶⁾, poi, si hanno addirittura narcotici ad azione antidiuretica, come luminal, etere, sandoptal, ed altri ad azione diuretica, come paraldeide, Hedonal, Avertina, Veronal sodico, cloretone ed alcool. Da notare che, secondo questo A. (p. 650,) il Veronal sotto l'azione della tiroxina inibisce l'eliminazione di acqua (cioè diventa antidiuretico).

Concludendo, possiamo affermare che l'Insetto *Tenebrio molitor* risponde alle stesse sostanze che hanno azione diuretica nei Vertebrati, e spesso anche a dosi dello stesso ordine di grandezza, dimostrando però una capacità discriminativa minore di quella dei Vertebrati di fronte a variazioni delle concentrazioni. Esiste un narcotico barbiturico, il Veronal, che sembra ritardi la eliminazione dell'acqua del corpo dell'Insetto, comportandosi così come antidiuretico. Non è ancora possibile localizzare il meccanismo o la sede esatta in cui agiscono i vari diuretici o antidiuretici.

(25) W. W. BURGESS, A. M. HARVEY e E. K. MARSHALL, « J. Pharm. exp. Therap. », 49, 237 (1933).

(26) A. BENEDICENTI, « Boll. Soc. It. Biol. Sper. », IX, 630 (1936).

Biologia. — *Osservazioni sul ricambio interstiziale nel tessuto osseo a fibre intrecciate di Bufo bufo (L.)* (*). Nota di ERMINIO MUZZI e SILVIA CARAVITA, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

Tutte le osservazioni in microscopia di fluorescenza finora pubblicate sul fenomeno della colorazione vitale del tessuto osseo con tetraciclina riguardano mammiferi adulti, nei quali questo tessuto ha struttura lamellare e comunque non rilevano particolari modalità di fissazione dell'antibiotico al tessuto osseo a fibre intrecciate [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Anche i lavori di Bevelander, Nakahara, e Rolle [11] sugli effetti della tetraciclina riguardo allo sviluppo embrionale dello scheletro del pollo, non prendono in considerazione la distribuzione del fluorocromo nel tessuto osseo del pollo che, nella fase embrionale, ha struttura a fibre intrecciate [12, 13]. In una recente Nota uno di noi [5] osservò che nell'osso a fibre intrecciate di cane neonato, la tetraciclina è distribuita in aree continue attorno alle lacune osteocitarie; questo autorizzava l'ipotesi che le cellule ossee fossero in questo caso direttamente responsabili della fissazione del fluorocromo tetraciclino alla matrice ossea in via di mineralizzazione.

Abbiamo perciò esteso la ricerca allo scheletro di *Bufo bufo*, che nell'adulto è costituito per la maggior parte da tessuto osseo primario, di origine periostale, a fibre intrecciate, quasi avascolare, (osso zonare di Gross) e per una minor parte da tessuto osseo a fibre parallele molto simile per struttura all'osso lamellare dei sistemi haversiani dei mammiferi (osteone midollare di Gross) [13].

La tetraciclina, e precisamente cloridrato di ossitetraciclina della ditta Pfizer, è stata somministrata per iniezioni endoperitoneali a rospi appena metamorfosati (0,2 ml di soluzione acquosa contenente 1 mg per 1 ml), a rospi in accrescimento lunghi circa 5 cm nella distanza apice-mandibolare/apice-urostilo, dell'età presuntiva di 2-3 anni (3 mg in 1 ml di acqua al dì per tre giorni), e a rospi adulti, sessualmente maturi, di ambo i sessi. In alcuni animali adulti è stata fatta una iniezione sola di 50 o 25 e 10 o 5 mg di sostanza rispettivamente nelle femmine e nei maschi. In altri animali dosi analoghe sono state somministrate ripetutamente ad intervalli di un mese.

In ogni gruppo di animali, gli individui sono stati sacrificati 5 ore, 3 giorni, 20 giorni, 3 mesi, e 6 mesi dopo l'iniezione. Infine un lotto di 3 maschi e 3 femmine è stato trattato continuativamente per 10 giorni con dosi giornaliere di 5 e 10 mg rispettivamente, suddivise in tre iniezioni al giorno, così da evitare cadute del livello ematico di tetraciclina durante il tratta-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata «G. B. Grassi» della Università di Roma.

(**) Nella seduta del 13 giugno 1961.

mento. Una coppia di animali è stata sacrificata il 7° giorno, un'altra il 20°, ed un'altra infine il 60° giorno dopo la fine del trattamento.

Durante la dissezione degli animali sono state fatte osservazioni e fotografie in luce U.V.

Le ossa (omero, femore, ileo) sono state private delle parti molli e ridotte per usura a sezioni dello spessore di 30–80 micron, a fresco o dopo fissazione in formalina o in etanolo 95 %.

Campioni di ossa, specialmente delle parti più sottili e fragili e delle epifisi che sono prevalentemente cartilaginee, sono stati inclusi in metacrilato di metile. Le sezioni per usura sono state microradiografate, osservate in luce polarizzata, in contrasto di fase, e in luce U.V. al microscopio di fluorescenza. (Per le tecniche vedi [5]).

Successivamente le sezioni non incluse in metacrilato, ma talora anche queste, sono state colorate in fucsina basica alcolica secondo Frost [14] e alternativamente sono state colorate con bleu di toluidina secondo Lison [15] per la reazione metacromatica. Altri campioni di osso sono stati decalcificati in acido nitrico 5 % o alternativamente nel decalcificante di Greep, Fischer e Morse [16] e tagliati al microtomo congelatore o dopo inclusione in paraffina.

I rospi appena metamorfosati sono stati fissati in formalina, inclusi in paraffina e tagliati in sezioni di 10 micron, evitando che nei passaggi venissero a contatto con acidi che avrebbero potuto solubilizzare la componente minerale e quindi la tetraciclina [17]. Le sezioni, non sparaffinate, sono state osservate al microscopio di fluorescenza e successivamente sono state colorate con il metodo di von Kossa ed Emallume-Eosina.

Nei rospi appena metamorfosati la fluorescenza gialla, molto intensa, è limitata al tubo diafisario ossificato, di origine periostale, e più precisamente allo strato più esterno di esso, mentre la parte più interna mostra la fluorescenza azzurra caratteristica dell'osso.

La stessa netta distinzione tra le parti calcificate fluorescenti in giallo che hanno fissato la tetraciclina, e le parti fluorescenti in azzurro che ne sono prive, perché deposte prima della somministrazione dell'antibiotico, risulta anche evidente nelle aree di cartilagine scheletrica (corpi e lamine vertebrali, parte iliaca dell'acetabolo, scapola) dove è già iniziata la calcificazione della sostanza fondamentale (stadio XXV secondo Rugh [18]).

La colorazione secondo von Kossa ha messo in evidenza la precisa corrispondenza tra parti fluorescenti e parti calcificate.

Nei rospi giovani (lunghi 4 cm) si osserva una diffusa e continua fluorescenza gialla delle parti più vicine al periostio diafisario. Queste zone fluorescenti sono interrotte dalle lacune osteocitarie che appaiono prive di fluorescenza gialla; la fluorescenza è situata esclusivamente nelle zone di osso primario a fibre intrecciate, e manca del tutto sui bordi delle numerose lacune vascolari e nei rarissimi sistemi haversiani.

Nei rospi adulti non si riscontrano differenze di rilievo tra i due sessi o in rapporto con la differenza di dosi della tetraciclina somministrata.

Una chiara differenza invece, esiste tra il materiale preparato da animali sacrificati in corso di trattamento e quello che invece proviene da animali sacrificati oltre tre giorni dopo l'ultima somministrazione: infatti nel primo caso la fluorescenza è estesa a tutte le strutture cellulari ed intercellulari non mineralizzate, oltre che alle aree di sostanza fondamentale nelle quali sono più numerosi e stipati i canalicoli ossei. Nel secondo caso invece, cioè nelle ossa di animali sacrificati oltre tre giorni dopo la fine del trattamento, la fluorescenza gialla è assente nelle strutture cellulari e nelle parti non mineralizzate; il disegno canalicolare di alcune aree specificamente identificabili per la loro struttura (vedi fig. 2), è invece straordinariamente evidente, per la sua fluorescenza gialla intensa.

In questa parte dell'osso primario che è caratterizzata da file concentriche di cellule, e che è priva di canali vascolari, i canalicoli che si partono dalle cellule di una fila si dirigono, senza ramificarsi per un certo tratto, verso le cellule delle file vicine, ma giunti nel punto di mezzo tra due file di cellule, si risolvono in un fitto groviglio di canalicoli più minuti, al limite della visibilità ottica. Analogamente si comportano i canalicoli delle file cellulari adiacenti, cosicché le file di cellule risultano separate da bande concentriche di sostanza ossea ricca di canalicoli, che lungo una linea equidistante dalle cellule formano veri e propri « agglomerati canalicolari ».

Questi agglomerati canalicolari, disposti a bande concentriche visibili in contrasto di fase ad immersione, ed indirettamente per la minore radiopacità nelle microradiografie e per la colorabilità con la fucsina basica alcolica (vedi figg. 3 e 4) sono fluorescenti in giallo; la fluorescenza gialla però non è presente in tutte le bande corrispondenti agli agglomerati canalicolari, ma solo in alcune di esse.

Nelle zone ove l'osso primario contiene canali vascolari inclusi in osteoni composti di pochi strati di fibre quasi uniformemente parallele, la fluorescenza gialla in genere è assente negli osteoni, mentre è molto intensa immediatamente all'intorno di essi; l'osso primario intorno a questi osteoni ha una struttura a fibre intrecciate molto irregolarmente ed è ricco di numerose ampie lacune ossee; queste comunicano per mezzo di grossi canalicoli che passano a ponte da una lacuna all'altra, formando dei veri e propri « agglomerati lacunari » (cfr. figg. 3 e 4). Le lacune contengono due e talora tre nuclei ed un abbondante citoplasma metacromatico con la toluidina.

La sostanza che è interposta tra queste lacune ossee è inoltre molto ricca di canalicoli, bene colorabili con la fucsina basica alcolica.

L'osservazione al microscopio di fluorescenza dopo colorazione con fucsina permette di vedere le cellule ed i canalicoli fluorescenti in rosso, ben definiti dai loro contorni fluorescenti in giallo.

Ciò dimostra che la tetraciclina è fissata alle strutture che circondano quelle colorate dalla fucsina, le quali ultime, per definizione, dovrebbero essere di natura proteica e non mineralizzate o mineralizzate solo in parte.

Nell'osteone secondario midollare e nei rari osteoni primari e secondari dispersi nell'osso primario, la fluorescenza è limitata ai contorni di qualche

rara lacuna ossea e dei suoi canalicoli (cfr. figg. 1 e 2); è da notare che i canalicoli dell'osso secondario attraversano le linee limitanti e si anastomizzano con quelli dell'osso a fibre intrecciate o sboccano nel lume dei canali vascolari.

Le differenze di mineralizzazione tra i diversi osteoni, sembrano essere irrilevanti, per quanto consente di stabilire l'analisi microradiografica; così pure non si notano mai negli osteoni secondari differenze di mineralizzazione tra i diversi strati di fibre.

Nelle epifisi, che sono costituite essenzialmente da cartilagine calcificata, salvo uno strato superficiale privo di calcificazione, la fluorescenza gialla interessa totalmente le parti più centrali, dove la calcificazione è finemente granulare, mentre invece è limitata ai contorni delle zolle di cartilagine calcificata nelle parti più esterne dell'epifisi.

Complessivamente le nostre osservazioni consentono di affermare che nel *Bufo bufo* la tetraciclina si fissa al tessuto osseo di origine periostale in formazione subito dopo la metamorfosi, ed alla matrice cartilaginea calcificata sia subito dopo la metamorfosi che nell'adulto.

Nei rospi adulti, per quanto la risoluzione ottica in luce di fluorescenza e lo spessore dei preparati per usura limitino fortemente la osservazione, si deve ritenere che la tetraciclina si leghi alle strutture mineralizzate che circondano i canalicoli e le lacune ossee.

Ciò è provato dalla persistenza della fluorescenza intorno ai canalicoli ed alle lacune ossee dopo colorazione con fucsina. Infatti se la tetraciclina fosse legata alle strutture organiche contenute nei canalicoli e nelle lacune ossee, essa verrebbe totalmente mascherata dal colore rosso intenso della fucsina basica.

Altra prova della fissazione della tetraciclina alle strutture mineralizzate, è la persistenza della fluorescenza gialla nei preparati riesaminati dopo lavaggio per 24 ore in butanolo, che è il solvente di elezione della tetraciclina [19].

Depone nello stesso senso il fatto che la fluorescenza gialla scompare dopo decalcificazione delle sezioni per 24 ore in HCl 0,1 N oppure in EDTA a pH 7. È noto infatti che in queste condizioni la tetraciclina può essere estratta dall'osso senza essere degradata [17].

Questi dati nel loro insieme concorrono a farci ammettere che anche nel tessuto osseo a fibre intrecciate di rospo adulto, proprio in quelle parti ove non esistono canali vascolari né differenze evidenti di mineralizzazione, la tetraciclina somministrata *in vivo* possa essere legata al metaplasma mineralizzato che circonda i canalicoli e le lacune osteocitarie. Ciò potrebbe significare che nello scheletro del rospo adulto esista un ricambio minerale che consenta alla tetraciclina di fissarsi alle strutture del metaplasma osseo: un fenomeno del quale l'unica espressione morfologica attualmente nota sarebbe la fluorescenza da tetraciclina in quelle parti ove essa viene fissata; un ricambio del tipo presupposto da questo fenomeno, potrebbe svolgersi soltanto ad un livello submicroscopico, senza modificazioni cellulari istologicamente rilevabili.

La nostra interpretazione dei fatti fin qui esposti, trova conforto anche nella persistenza nell'osso della tetraciclina oltre sei mesi dopo la sommini-

strazione e nella circostanza che la tetraciclina si trova presente in alcune aree caratterizzate da particolari strutture (agglomerati canalicolari, agglomerati lacunari), mentre le stesse strutture, in altre aree, risultano esenti da tetraciclina.

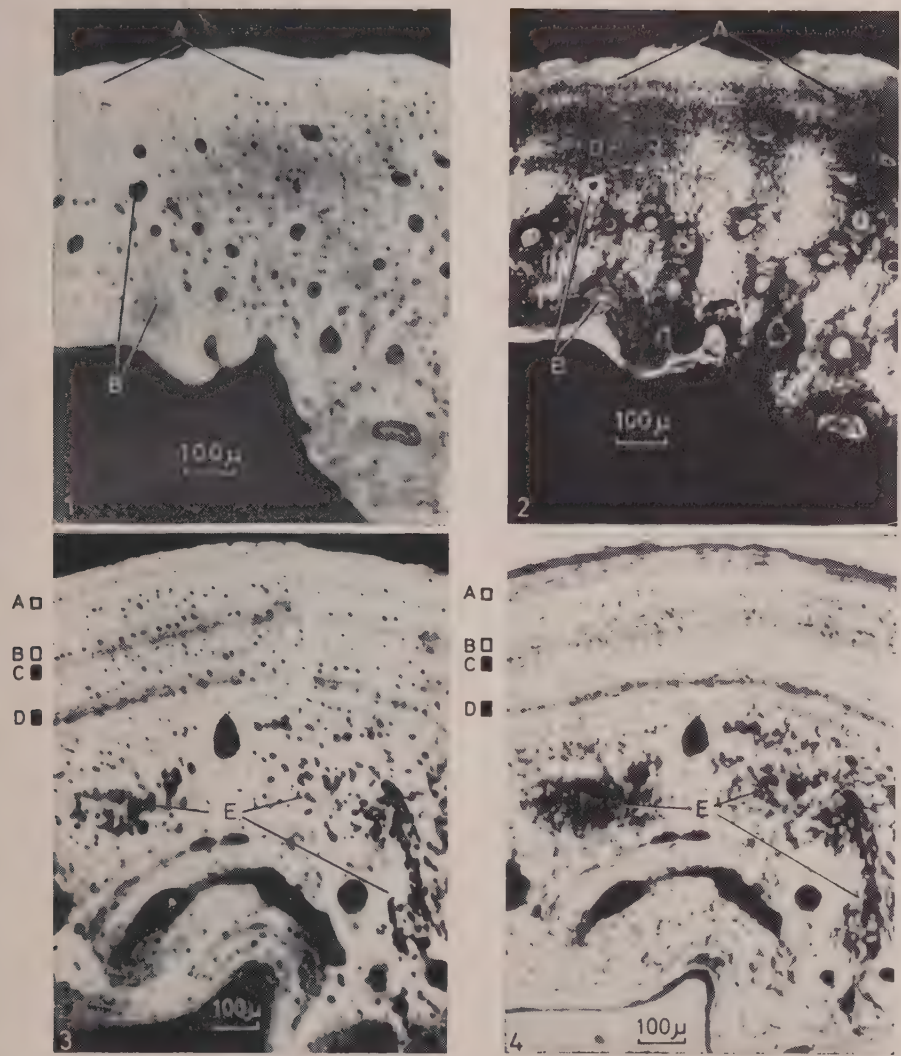
Quindi il fenomeno della fissazione della tetraciclina all'osso di rospo, rivelerebbe un ricambio interstiziale, attivo in diversi momenti nelle diverse parti dello scheletro, secondo una periodicità della quale attualmente non conosciamo le leggi.

Questa interpretazione funzionale delle nostre osservazioni, resterebbe valida anche se la tetraciclina fosse legata ad una componente organica del metaplasma osseo, quale potrebbe essere la *resistant protein* descritta da Eastoe [20] e da questi ipoteticamente localizzata nelle superfici libere delle cavità canalicolari e lacunari. D'altra parte nulla di preciso è noto sulla natura chimica della fissazione all'osso della tetraciclina, e si conosce anche la affinità dell'antibiotico per alcuni polipeptidi contenuti nel sarcoma 37 del ratto [21, 22].

Nell'intento di definire la natura e le leggi di questo ricambio interstiziale, si stanno conducendo ricerche sulla distribuzione della fosfatasi alcalina e del Calcio 45 nello scheletro di animali che hanno ricevuto tetraciclina, e così pure sulla possibilità di rimuovere la tetraciclina fissata al tessuto osseo, mediante sostanze note per la capacità di mobilizzare il calcio osseo (Paratormone, EDTA).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. A. MILCH, D. P. RALL, J. E. TOBIE, *Bone localization of Tetracyclines*, « J. Nat. Cancer Inst. » 87, vol. 219 (1957).
- [2] IDEM, *Fluorescence of tetracycline antibiotics in bone*, « J. Bone and Joint Surg. », 897, vol. 40 A (1958).
- [3] J. P. GHOSZ, *La microscopie de fluorescence dans l'étude du remaniment haversien*, « Arch. Biol. », 169, vol. 70 (1959).
- [4] V. I. BOIKO, *Localization of tetracyclines in bone determined by fluorescence method*, « Antibiotiki », 44, vol. 4 (1959).
- [5] E. MUZZI, *Nuove possibilità di studio del ricambio strutturale del tessuto osseo con ossi-tetraciclina*, « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 444, serie VIII, vol. XXIV (1960).
- [6] H. M. FROST, A. R. VILLANUEVA, *Tetracycline staining of newly forming bone and mineralizing cartilage in vivo*, « Stain Techn. », 135, vol. 35 (1960).
- [7] J. F. MCLEAY, B. R. WALSKE, *Tetracycline fluorescence in bone lesions*, « J. Bone and Joint Surg. », 940, vol. 42 A (1960).
- [8] W. H. HARRIS, *A microscopic method of determining rates of bone growth*, « Nature », 1038, vol. 188 (1960).
- [9] E. MUZZI, *Detection by fluorescence of oxytetracycline bound to bone*, « Nature », 934, vol. 189 (1961).
- [10] L. N. OWEN, *Fluorescence of Tetracyclines in bone tumors, normal bones and teeth*, « Nature », 500, vol. 190 (1961).
- [11] G. BEVELANDER, H. NAKAHARA, G. K. ROLLE, *The effect of tetracycline on the development of the skeletal system of the chick embryo*, « Develop. Biol. », 298, vol. 2 (1960).



- [12] G. LEVI, *Trattato di Istologia*, p. 492, U.T.E.T., Torino (1946).
- [13] R. AMPRINO, G. GODINA, *La struttura delle ossa nei vertebrati*, «Commentat. Pontif. Accad. Scient.», 329, vol. XI (1947).
- [14] H. M. FROST, *Staining of fresh, undecalcified, thin bone sections*, «Stain Tech.», 135, vol. 34 (1959).
- [15] L. LISON, *Histochimie et Cytochimie animales*, p. 333, Gauthier et Villars, Editeur, Paris 1953.
- [16] R. D. GREEP, C. J. FISCHER, A. MORSE, *Alkaline phosphatase in odontogenesis and osteogenesis and its histochemical demonstration after demineralization*, «J.A.D.A.», 427, vol. 36, 1948.
- [17] E. D. TITUS, LOO TI LI, D. P. RALL, *Identification of the bone fluorophore in tetracycline-treated rabbits*, «Antibiotics Annual», 949 (1957-58).
- [18] R. RUGH, *Experimental embryology*. Burgess Publish. Co. Minneapolis (1948).
- [19] P. P. REGNA, I. A. SOLOMONS, *The chemical and physical properties of terramycin*, «Ann. N. Y. Acad. Sciences», 229, vol. 53 (1950).
- [20] J. E. EASTOE, p. 83. *The biochemistry and physiology of bone*. Edited by G. H. Bourne, Acad. Press Inc., New York 1956.
- [21] D. P. RALL, LOO TI LI, M. LANE, *Appearance and persistence of fluorescent material in tumor tissue after tetracycline administration*, «J. Nat. Cancer Inst.», 79, vol. 19 (1957).
- [22] TI LI LOO, E. D. TITUS, D. P. RALL, *Nature of Fluorophore localizing in tetracycline-treated mouse tumor*, «Science», 253, vol. 126 (1957).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fig. 1. — Microradiografia di sezione trasversa da ileo di rospo adulto femmina; in alto il bordo periostale, in basso il bordo midollare; si nota che la radiopacità è maggiore (A) nella periferia più vicina al bordo periostale (bianco). Nella compagine della corticale si osservano in nero i canali vascolari presi in sezione trasversa e tra di essi alcune aree appaiono grigie perché corrispondono alle zone ricche di canalicoli; le cellule appaiono come minuti punti neri di varie dimensioni. In B l'osteone secondario midollare appare meno calcificato (grigio). (Spessore 50 micron).

Fig. 2. — Microfotografia in luce di fluorescenza della stessa sezione della fig. 1; in A la fluorescenza azzurra di alcuni sistemi canalicolari non marcati dalla tetraciclina, in B l'osteone secondario nel quale uno strato appare fluorescente in giallo, e il bordo osteoide di un canale vascolare anch'esso marcato dalla tetraciclina (che nella fig. 1 appare privo di calcio). Gli osteoni primari che circondano i canali vascolari sono privi di fluorescenza. I sistemi canalicolari intorno agli osteoni primari sono evidentissimi perché marcati dalla tetraciclina, cioè fluorescenti in giallo.

Fig. 3. — Microradiografia di sezione trasversa da ileo di rospo adulto, femmina; in alto il bordo periostale in basso il bordo midollare. Nei livelli corrispondenti ad A, B, C, D, agglomerati canalicolari disposti a bande concentriche alternati con file di lacune ossee, dimostrano la struttura dell'osso primario a fibre intrecciate privo di canali vascolari, gli agglomerati canalicolari sono evidenti per la loro minore radiopacità. In E gli agglomerati lacunari, al limite con l'osteone secondario midollare, appaiono evidenti per le grandi lacune ossee (nere) molto ravvicinate. (Spessore 50 micron).

Fig. 4. — Microfotografia della stessa sezione della fig. 3 colorata con fucsina basica alcolica. Appaiono in nero gli agglomerati canalicolari indicati in A, B, C, D, che si sono colorati con la fucsina. In E sono indicati gli agglomerati lacunari anche essi colorati con la fucsina.

Gli agglomerati canalicolari corrispondenti ad A e B erano privi di fluorescenza gialla, mentre quelli corrispondenti a C e D apparivano intensamente fluorescenti in giallo se osservati al microscopio di fluorescenza.

Biologia. — *L'andamento dell'attività mitotica nel mesencefalo di un Anfibio urodelo durante lo sviluppo.* (*) Nota (**) di GIORGIO M. BAFFONI, presentata dal Corrisp. A. STEFANELLI.

Avendo osservato persistenza di nuclei con aspetto di neuroblasta nello strato ependimale di Anfibia adulti e di mitosi nel neurasse di larve in metamorfosi ⁽¹⁾, sono state concepite un gruppo di ricerche con intenti comparativi al fine di precisare l'andamento dell'attività proliferativa nel sistema nervoso centrale degli Anfibia; sono stati già resi noti i primi risultati concernenti le variazioni del ritmo mitotico lungo il neurasse di un Anfibia anuro nostrano (*Bufo bufo* L.) ⁽²⁾ il quale durante la vita larvale presenta notevoli modificazioni morfologiche in rapporto con l'adattamento alla condizione terragnola dell'animale metamorfosato; in un secondo tempo è stato intrapreso l'esame su un Anfibia urodelo, scegliendo di proposito una specie i cui esemplari dopo la metamorfosi restano in acqua, nella quale cioè il periodo larvale debba esser considerato piuttosto un periodo d'accrescimento somatico che di sviluppo; in proposito sono stati già pubblicati i risultati sull'andamento dell'attività mitotica relativi alla regione cordale del neurasse (midollo spinale ⁽³⁾, mielencefalo ⁽⁴⁾ e metencefalo ⁽⁵⁾) del *Triturus cristatus carnifex* Laur.

Scopo della presente Nota è quello di riferire i risultati ottenuti dallo esame dell'attività proliferativa della vescicola mesencefalica dello stesso Anfibia urodelo.

Rimando a precedenti lavori ^(3,5) per ciò che riguarda i criterii ed i metodi impiegati per queste ricerche. Ricordo che i risultati esposti nella Tabella e nell'istogramma (fig. 1) rappresentano la media aritmetica dei dati ottenuti da almeno tre di cinque animali fissati per ogni stadio di sviluppo; gli stadii (classificati secondo la nomenclatura proposta da Glücksohn ⁽⁶⁾) sono stati scelti ad opportuni intervalli di tempo al fine di poter analizzare con un

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Zoologia ed Anatomia comparata dell'Università di Modena e nel Centro di Neuroembriologia dell'Università di Roma.

(**) Pervenuta all'Accademia il 4 luglio 1961.

(1) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXI, 491 (1956); M. MARINI, « Riv. Neurobiol. » (Perugia), II, 495 (1956).

(2) G. M. BAFFONI e E. ELIA, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXII, 109 (1957); G. M. BAFFONI e R. PINACCI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXV, 128 (1958); G. M. BAFFONI, « Riv. di Neurobiol. » (Perugia), V, 33 (1959); « Rend. Acc. Naz. Lincei », (ser. 8^a), XXVI, p. 598 (1959); R. PINACCI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIX, 150 (1960).

(3) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXX, p. 802 (1961).

(4) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXX, p. 954 (1961).

(5) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIII, p. 90 (1957); « Boll. di Zool. », XXIV, p. 135 (1957).

(6) S. GLÜCKSOHN, « Roux' Arch. Entw.-mech. Organ. », CXXV, p. 341 (1932).

certo dettaglio le variazioni di densità mitotica all'inizio dello sviluppo e nel contempo di poterle seguire anche dopo la metamorfosi senza peraltro appesantire eccessivamente la ricerca. I computi mitotici sono stati eseguiti su sezioni alterne onde evitare il calcolo ripetuto di una stessa mitosi (prometafase-anafase) in animali sezionati in serie ed orientati con cura sul piano

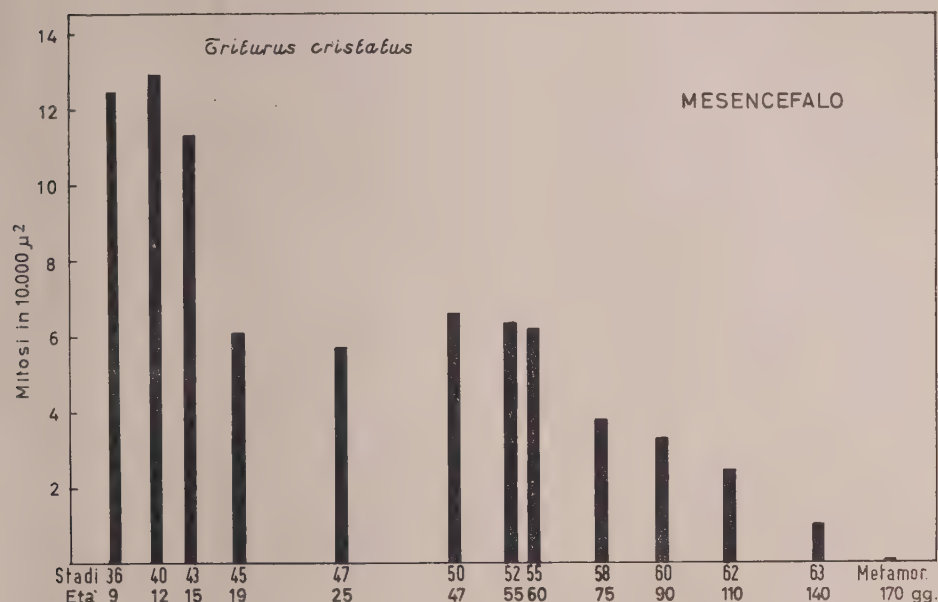


Fig. 1. - Andamento delle densità mitotiche durante lo sviluppo di un Anfibio urodelo.

(I tempi, sulle ascisse sono espressi in scala logaritmica).

trasversale; per gli intenti comparativi che hanno motivato le presenti ricerche i valori assoluti delle mitosi sono stati riferiti ad unità decimali della superficie ventricolare ($0,01 \text{ mm}^2 = 10.000 \mu^2$): ciò al fine di cogliere l'esatta consistenza delle mitosi, indipendentemente dalle variazioni delle cavità ventricolari.

Va anzitutto precisato che, dato l'orientamento del piano di sezione, come regione mesencefalica è intesa quella porzione dell'encefalo che rostralmente è delimitata dal piano passante tra l'inizio del tetto ottico (primi elementi del nucleo mesencefalico del V paio di nervi cranici - ved. Herrick ⁽⁷⁾) e l'apparente separazione della cavità infundibolare da quella del III ventricolo (tubercolo posteriore) e caudalmente dal piano passante per l'istmo.

L'esame della Tabella indica che le mitosi (in valori assoluti), dopo un lieve aumento, diminuiscono di numero al termine del periodo embrionale, quindi aumentano notevolmente nel primo mese di vita larvale, oscillano su

(7) C. J. HERRICK, « Journ. Comp. Neurol. », LXIII, p. 293 (1936).

valori relativamente elevati per i due mesi successivi, si abbassano all'epoca della metamorfosi e divengono molto rare un mese dopo.

L'accrescimento in superficie dello strato ventricolare che tappezza la cavità del ventricolo mesencefalico aumenta notevolmente al termine del periodo embrionale e tra il 30° ed il 40° giorno di vita larvale (tra stadio 50 e 55); negli altri periodi aumenta, ma con un ritmo minore e più o meno uniforme.

TABELLA I.

Stadio	Età in giorni	Lunghezza in mm	N. mitosi	Emiarea ventric. in dmm ²	Densità
36	9	8	60,5	4,86	12,45
40	12	10	73,2	4,91	12,90
42	15	10,5	70,5	6,15	11,43
45	19	14,5	55,0	9,00	6,11
47	25	15,5	64,7	11,40	5,70
50	47	16,5	83,0	12,50	6,64
52	55	18	132,0	20,75	6,36
55	60	20	181,5	29,10	6,22
58	75	22	116,3	30,45	3,82
60	90	26	152,6	46,00	3,31
62	110	30	179,0	72,80	2,47
63	140	36	91,3	91,30	1,00
—	170	40	13,6	153,50	0,09

Le densità mitotiche dello strato ventricolare nel mesencefalo, invece, partono da valori relativamente elevati e presentano una caduta al termine del periodo embrionale (50 % circa); si mantengono sulla stessa quota nei primi quaranta giorni di vita larvale, quindi decrescono: nei successivi cinquanta giorni lentamente, nell'ultimo mese di vita larvale e nel mese seguente sempre più rapidamente, raggiungendo valori bassissimi. Va messo in evidenza il fatto che al termine del periodo embrionale oltre ai valori di densità diminuiscono anche quelli assoluti, nonostante che lo strato ventricolare continui ad estendersi; a tal proposito va ricordato che al termine del periodo embrionale si verifica una « crisi metabolica » (Cotronei⁽⁸⁾) dovuta al cambiamento del tipo di nutrizione, che passa dall'utilizzazione delle

(8) G. COTRONEI, «Mem. Soc. Ital. Sci. dei XL» (ser. 3^a), XXI, p. 3 (1919).

scorte vitelline a quella dei prodotti della digestione del cibo; la caduta dei valori relativi ed assoluti delle mitosi tra gli elementi che tappezzano lo strato ventricolare del neurasse dimostra che anche negli Urodeli, come negli Anuri⁽²⁾, le crisi metaboliche influenzano negativamente l'attività cariocinetica; giova ribadire che durante lo sviluppo degli Urodeli vi è una sola crisi metabolica: al termine del periodo embrionale; a differenza degli Anuri è assente la crisi metabolica al termine del periodo larvale poiché negli Urodeli non avvengono modificazioni del tipo di nutrizione (larve ed adulti sono carnivori). Inoltre il conservarsi agli stessi livelli delle densità mitotiche in quel periodo di vita larvale quando si verifica il massimo accrescimento del ventricolo mesencefalico (tra il 30° ed il 40° giorno), indica che l'attività mitotica a tale epoca si adegua all'accrescimento del mesencefalo. Infine la diminuzione delle densità mitotiche verso il 50° giorno di vita larvale è da ritenersi il primo sintomo dell'esaurimento dell'attività proliferativa, esaurimento che diviene sensibile all'epoca della metamorfosi e notevole dopo un mese ancora.

Il confronto tra l'andamento dell'attività proliferativa del mesencefalo e quella di altre regioni già esaminate nel neurasse dell'Anfibio urodelo mette in luce che durante il periodo larvale l'attività mitotica del mesencefalo è più uniforme e bassa che nel midollo spinale e nella piastra alare del metencefalo ed invece essa è più sostenuta che nel mielencefalo e nella piastra basale del metencefalo; poiché le accentuazioni delle densità mitotiche osservate nel midollo spinale si fanno particolarmente evidenti nelle regioni cervicale e lombare, in corrispondenza dei centri che provvedono all'innervazione degli arti, il comportamento dell'attività mitotica nel midollo spinale è stato messo in rapporto con lo sviluppo degli arti⁽³⁾; l'accentuazione delle densità mitotiche nella regione dorsale (piastra alare) del metencefalo, inoltre, è stata messa in rapporto con la formazione dei nuovi elementi cerebellari i quali contrarranno rapporti funzionali con i propriocettori della muscolatura degli arti e della faccia onde provvedere alla coordinazione motoria nella deambulazione dell'animale metamorfosato⁽⁴⁾; perciò il significato delle variazioni di attività mitotica anche nel mesencefalo va visto in rapporto al significato funzionale dei centri che si differenziano in questa vescicola encefalica. Ricordo che il mesencefalo degli Anfibi è essenzialmente un centro di coordinazione tra varie sensazioni (di origine spinale, trigeminale, stato-acustiche e visive) ed i centri motorii romboencefalici e spinali: la regione dorsale (o tetto ottico) è un centro di correlazione di impulsi ottici con quelli esterocettivi della faccia e del tronco; la regione ventrale (corpo o tegmento), invece, è costituita da centri motorii somatici cefalici (oculomotori), ma principalmente da elementi di coordinazione motoria (cellule reticolari). Negli Anfibi sia le cellule reticolari⁽⁵⁾ che le vie ottiche⁽¹⁰⁾ si differenziano preco-

(9) J. M. OPPENHEIMER, « Journ. Comp. Neurol. », LXXVII, p. 577 (1942); L. PIATT, « Journ. Comp. Neurol. », LXXX, p. 335 (1944); AL. STEFANELLI, « Arch. Ital. Anat. Embriol. », LIII, p. 31 (1948).

(10) C. J. HERRICK, « Journ. Comp. Neurol. », LXVII, p. 381 (1937).

cemente; durante il periodo larvale nel mesencefalo si differenziano molti neuroni che si associano a centri preesistenti, ed uno sviluppo considerevole viene assunto dai neuroni del nucleo trigeminale degli Anuri⁽¹¹⁾; va inoltre tenuto presente che negli Anfibi anuri la scomparsa della linea laterale ed il differenziamento di nuovi centri cocleari⁽¹²⁾ nel mielencefalo fa assumere al mesencefalo una particolare importanza come centro di correlazione di impulsi acustici; negli Urodeli, invece, il modesto sviluppo dell'organo dell'udito non dà luogo al differenziamento di distinti centri cocleari mielencefalici⁽¹³⁾; la morfologia macroscopica e la struttura del mesencefalo risentono di questa condizione, sia a causa della mancata formazione dei tori semicircolari, sia per il limitato sviluppo e la semplificata citotettonica del tetto ottico⁽¹⁴⁾: infatti la volta del mesencefalo degli Urodeli è stretta in senso rostro-caudale, sottile ed all'esame istologico vi si distingue un grigio periventricolare circondato da sostanza bianca, mentre negli Anuri la volta del mesencefalo si estende lateralmente (formazione dei due lobi ottici) e si ispessisce, dal grigio periventricolare si differenziano un grigio centrale ed uno superficiale, con tipi di neuroni simili a quelli dei Rettili⁽¹⁵⁾ ed i tori semicircolari conseguono un notevole sviluppo: tali acquisizioni si hanno durante la vita larvale, come lo dimostra l'effetto di elevate dosi di ormone tiroideo somministrato a larve di Anuri⁽¹⁶⁾; questi fatti spiegano perché nel mesencefalo degli Anuri le densità mitotiche si mantengono molto elevate nella prima metà della vita larvale, specialmente in corrispondenza della regione dorsale. Il differente ritmo mitotico tra l'Anuro e l'Urodelo non può esser attribuito alle minori dimensioni delle cellule dello strato ventricolare dell'Anuro, poiché altrimenti la discrepanza dovrebbe limitarsi a costanti e proporzionali scarti quantitativi; ciò non avviene: le differenze di attività mitotica hanno un andamento qualitativamente diverso ed i valori di densità mitotica tra la regione del tetto e quella del corpo mesencefalico dell'Urodelo non differiscono sensibilmente tra di loro. Le differenze d'andamento dell'attività mitotica, pertanto, vanno messe in rapporto con il diverso significato funzionale che riveste il mesencefalo nei due Anfibi in funzione al differente adattamento ecologico dell'animale metamorfosato.

(11) J. J. KOLLROS e V. M. McMURRAY, « Journ. Comp. Neurol. », CII, p. 47 (1955).

(12) AL. STEFANELLI e A. M. ZACCHEI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), VII, p. 358 (1949).

(13) C. J. HERRICK, « Journ. Comp. Neurol. », XXIV, p. 343 (1914); L, I (1930).

(14) C. J. HERRICK, « Journ. Comp. Neurol. », XXVIII, p. 215 (1917); XXXIX, 433 (1925).

(15) P. RAMON Y CAJAL, « Investigaciones de histología comparada en los centros ópticos de distintos Vertebrados (Zaragoza 1890); S. RAMON Y CAJAL, *Histologie du Système nerveux de l'homme et des vertébrés* (Paris 1909-11); G. C. HUBER e E. C. CROSBY, « Proc. Nat. Acad. Sci. N.Y. », XIX, p. 15 (1933); C. M. KIRO, « Mem. Vol. A. A. Zavarsin, Acad. Sci. U.R.S.S. », p. 54 (1948); E. CAPANNA, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXX, p. 292 (1961).

(16) G. M. BAFFONI, « Boll. di Zool. », XXVI, 255 (1959); « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXVIII, p. 102 (1960).

CONCLUSIONI. — 1° Anche al livello del mesencefalo, come nelle regioni già esaminate del neurasse dell'Anfibio urodelo, l'attività mitotica dura tutto il periodo larvale e presumibilmente si estingue solo al termine dell'accrescimento somatico per quanto dopo la metamorfosi sia bassissima; poiché negli Urodeli il maggior incremento numerico di cellule si ha nel grigio periventricolare e la glia è costituita quasi esclusivamente dalle cellule ependimali ⁽¹⁷⁾, ne consegue che l'attività mitotica provvede principalmente alla formazione dei piccoli neuroni del grigio periventricolare e quindi che la determinazione numerica dei neuroni degli Anfibi è tardiva.

2° L'attività mitotica anche nel mesencefalo degli Urodeli, risente negativamente delle crisi metaboliche dell'organismo: infatti i valori di densità mitotica subiscono un notevole decremento al termine del periodo embrionale, in coincidenza dell'epoca in cui avviene il cambiamento del tipo di nutrizione.

3° L'attività mitotica del mesencefalo ha un andamento più simile a quello riscontrato nel romboencefalo che a quello descritto nel midollo spinale e nella piastra alare del metencefalo: ciò è stato messo in rapporto con il modesto significato dei centri mesencefalici dell'Urodelo per le modificazioni che si realizzano durante il periodo larvale in rapporto con l'adattamento alle condizioni di vita dell'animale metamorfosato.

4° Differenze quantitative e qualitative nell'andamento dell'attività mitotica sono state riscontrate tra il mesencefalo dell'Anfibio urodelo e quello dell'anuro: la bassa attività mitotica verificata durante il periodo larvale, specie al termine della metamorfosi, nell'Urodelo è stata messa in rapporto con la rudimentale struttura dell'organo acustico, la assenza di centri cocleari romboencefalici differenziati e la scarsa consistenza dei neuroni di correlazione acustica del tetto ottico.

(17) Ved.: C. J. HERRICH, « Journ. Comp. Neurol. », LXXVII, 191 (1942).

Biologia generale. — *Analisi cromatografica degli steroidi estratti da gonadi adulte di Salmo irideus e di Cyprinus carpio* (*) (**). Nota (***) di LAURO GALZIGNA, presentata dal Socio U. D'ANCONA.

PREMESSA.

Mentre le conoscenze sulle caratteristiche chimiche e l'identificazione degli ormoni sessuali sono molto progredite per i Mammiferi ⁽¹⁾, la ricerca degli ormoni gonadici dei Vertebrati inferiori, in particolare dei Teleostei, è ancora in fase evolutiva ⁽²⁾.

Si possono dividere i metodi, impiegati per lo studio di tali ormoni, in due gruppi: biologici e chimici.

Con metodi biologici, sono state studiate le relazioni tra gonadi, pituitaria e caratteri sessuali di parecchi Selacei e Teleostei ⁽³⁾. Detti metodi, consistono, in genere, in prove d'accrescimento della cresta di pulcini e nello sviluppo di caratteri sessuali secondari indotti dalla somministrazione di estratti di gonadi adulte. Esperimenti di questo tipo hanno portato a chiarire la natura dell'ormone ovarico, che, per molti Vertebrati inferiori è risultato essere il 17- β -estradiolo ⁽⁴⁾. Questi metodi, come è stato messo in evidenza da Chieffi ⁽⁴⁾, non hanno portato invece a risultati conclusivi riguardo alla natura delle sostanze androgene.

Possono essere compresi nel gruppo delle ricerche con metodo biologico, anche gli studi sull'azione che ormoni sessuali puri ^(5,6) o materiali gonadici adulti ^(7,8) esercitano sul differenziamento sessuale di organismi in via di sviluppo. L'azione di materiali gonadici, ha infatti costituito una prova indiretta della presenza di androgeni od estrogeni nelle gonadi prese in esame ⁽⁸⁾.

(*) Ringrazio il prof. N. Siliprandi per i consigli dati durante il lavoro.

(**) Ricerche eseguite nell'Istituto di Zoologia e Anatomia comparata dell'Università di Padova con contributi del C.N.R.

(***) Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1961.

(1) G. PINCUS, K. V. THIMANN, *The Hormones*, Acc. Press., New York (1948).

(2) W. S. HOAR, *Reproduction in Teleost fish*, «Mem. Soc. Endocr.», 4, 24 (1955).

(3) J. H. VIVIEN, «Bull. Biol. France et Belg.», 75, 257 (1941), citato in MARSHALL'S, *Physiology of Reproduction*, A. S. Parkes, Longmans, London (1960).

(4) G. CHIEFFI, C. LUPO, *Identification of Oestradiol-17 β , Testosterone and its precursors from Scylliorhinus stellaris testes*, «Nature», 190, 169 (1961).

(5) E. PADOA, *Hormones sexuelles et differentiation du sexe chez les Batraciens*, «Portug. Acta Biol.», Serie A (R. Goldschmidt) (1950).

(6) G. CHIEFFI, *L'inversione del sesso ottenuta con ormoni sessuali e corticosteroidi in Scylliorhinus canicula*, «Pubbl. Staz. Zool. Napoli», 25, 477 (1954).

(7) U. D'ANCONA, A. SABBADIN, *Tentativi di deviazione sessuale in larve di Anfibi per mezzo di materiali gonadici adulti*, «Arch. Zool. ital.», 37, 405 (1952).

(8) U. D'ANCONA, A. SABBADIN, G. BURLINI, *Azione femminizzante di uova di Teleostei*, «Rendic. Accad. Naz. Lincei», 18, 256 (1955).

Con metodi chimici, colorimetrici e cromatografici la ricerca degli ormoni sessuali non si è limitata agli estratti di gonadi, ma si è estesa anche alle urine ed al sangue. Le analisi degli steroidi urinari, con tests colorimetrici, non hanno portato, secondo Hoar ⁽²⁾, a risultati conclusivi. Il dosaggio degli steroidi ematici, mediante cromatografia su colonna, ha permesso invece a Cedard, Fontaine e Nomura ⁽⁹⁾ l'identificazione e l'interpretazione del loro probabile ruolo fisiologico.

La presenza di steroidi già trovati nei Mammiferi, è stata rivelata, con metodi chimici da Chieffi ⁽¹⁰⁾ e da Raunich e Minelli ⁽¹¹⁾ negli Anfibi. Con metodi analoghi, Chieffi e Macchia ⁽¹²⁾, hanno studiato il metabolismo degli ormoni gonadici nei Ciclostomi. Mancano invece tuttora, ricerche sulla natura chimica degli ormoni gonadici dei Teleostei.

Scopo del presente lavoro è lo studio di un procedimento di estrazione di steroidi da organi sessuali di due specie di Teleostei: il *Salmo irideus* ed il *Cyprinus carpio*, per cercare di chiarire, mediante un metodo d'analisi cromatografica qualitativa, la natura chimica degli ormoni ovarici e testicolari.

METODI.

Per l'estrazione degli ormoni dagli organi, essiccati a vuoto, è stato messo a punto il seguente metodo:

500 mg di organo essiccato vengono omogeneizzati per 5 min. in Waring-blendor con 25 ml di cloroformio-metanolo (2 : 1) in costante refrigerazione. L'omogenato, dopo aver riposato per un'ora a freddo, viene filtrato per carta S. S. 589/2. Si lava la carta e l'imbuto ripetutamente con cloroformio-metanolo, in modo da portare il filtrato al volume di 30 ml e si aggiungono 5 ml di NaCl al 0,9 %. Si agita energicamente, si centrifuga a 2000 R. P. M., si elimina la fase acquosa soprastante e si rifiltra la fase cloroformica. Si ottiene un liquido di colore citrino, che viene impiegato per l'analisi cromatografica.

Il liquido di estrazione si analizza con il seguente metodo d'analisi cromatografica qualitativa, che è una modifica di quello impiegato da Heusghem ⁽¹³⁾ per gli steroidi ematici:

Striscie di carta Whatman n. 1, da 2 × 30 cm, vengono saturate con il solvente benzene-metanolo 50 % (1 : 1), per 12-15 ore a temperatura costante di 20° C.

(9) L. CEDARD, M. FONTAINE, T. NOMURA, *Sur la teneur en oestrogenes du sang du Saumon adulte en eau douce*, « C. R. Acad. Sc. », 18 (252), 2656 (1961).

(10) G. CHIEFFI, *Il metabolismo degli ormoni sessuali da parte degli Anfibi, Ricerche in vivo ed in vitro*. « Bollett. Zool. », 23, 11 (1956).

(11) L. RAUNICH, G. MINELLI, *Ricerche sopra la eventuale presenza di steroidi noti negli Anfibi*, « Boll. Soc. ital. Biol. sper. », 34, 8 (1958).

(12) G. CHIEFFI, V. MACCHIA, *Il metabolismo del testosterone in Ammoceti ed adulti di Lampetra Planeri, Ricerche in vivo ed in vitro*, « Arch. Scienze Biol. », 44, 221 (1960).

(13) C. HEUSGHEM, *Contribution a l'etude analytique et biochimique des oestrogenes naturels*, Masson, Paris (1957).

Vengono poi sviluppate, via discendente, con lo stesso solvente per 4-5 ore, sempre a 20° C. Una volta asciutte, s'immergono in potassa alcolica 2,5 N e si riasciugano con carta bibula per togliere l'eccesso di alcali. Si spruzzano con m-dinitrobenzene al 2 % in alcool etilico, togliendo l'eccesso di reattivo come già detto, quindi si riscaldano cautamente per 8-10 min a 65-70° C.

In questo modo si mettono in evidenza le macchie relative agli steroidi ricercati. La loro identità si svela facendo correre in parallelo 20-30 γ di 17 β -estradiolo, estrone, testosterone sciolti in cloroformio-metanolo (2 : 1). L'analisi di estratti invecchiati è servita a provare la labilità o meno degli steroidi individuati. Il riconoscimento di questi ormoni è stato effettuato dal confronto delle caratteristiche delle macchie (Rf, colore e dimensioni) tra standard e prove. Per un'ulteriore conferma si sono compiute prove di arricchimento, ponendo sulla stessa striscia un miscuglio dell'estratto e degli standard. Il rilevamento delle macchie deve essere fatto entro 15 min. dalla comparsa del colore, per la labilità della reazione di Zimmermann.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Con l'applicazione dei procedimenti descritti è stato possibile dimostrare nell'estratto ovarico di *S. irideus* e in quello di *C. carpio* la presenza di 17 β -estradiolo (Rf = 0,98). Solamente nel *S. irideus* compaiono altri due steroidi con macchie di Rf pari a 0,52 e 0,30 rispettivamente e di colore rosso-bruno, omologabili ad estriolo e 16-epiestriolo⁽¹³⁾. Nella figura viene riportato uno schema rappresentativo dei risultati ottenuti. Come si può vedere negli estratti testicolari si ha presenza di testosterone (Rf = 0,90) e di una sostanza stabile con macchia di colore riferibile a quello degli estrogeni. La macchia dell'androgeno è molto più espansa di quella del testosterone di confronto, il che fa pensare che sia presente un altro androgeno la cui macchia si sovrappone parzialmente a quella del testosterone. Secondo le prove di arricchimento con testosterone ed i dati della letteratura⁽¹⁴⁾ si potrebbe interpretare il dato, come dovuto alla presenza, nell'estratto testicolare, di piccole quantità di androsterone.

Sono state effettuate anche delle prove di assorbimento dell'U. V. allo spettrofotometro. Gli estratti, molto diluiti, hanno mostrato dei massimi corrispondenti a quelli caratteristici degli steroidi.

Per l'estrazione è stata adottata la miscela cloroformio-metanolo per il fatto che il cloroformio estrae la frazione lipidica, mentre il metanolo precipita la frazione proteica. Il trattamento con NaCl è consigliato per eliminare le « code » cromatografiche⁽¹⁴⁾. Il liquido citrino ottenuto con l'estrazione contiene, oltre agli steroidi, lecitine e carotenoidi che non danno macchie visibili, mentre i lipidi presenti non corrono con il solvente. Il metodo diffe-

(14) R. J. BLOCK, R. LE STRANGE, G. ZWEIG, *Paper chromatography*, Acc. Press, New York (1952).

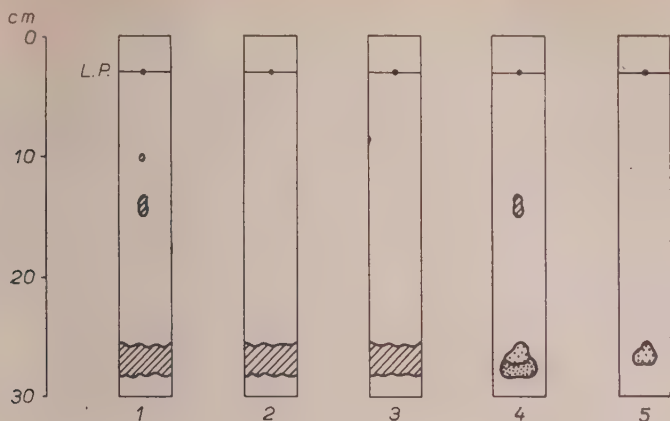


Fig. 1.

- 1) Ovario di *S. irideus* (macchie con $R_f = 0,98-0,52-0,30$ di colore rosso-bruno);
- 2) Ovario di *C. carpio* (macchia con $R_f = 0,48$ di colore rosso-bruno);
- 3) Estradiolo di confronto ($R_f = 0,98$ macchia di colore rosso-bruno);
- 4) Testicolo di *S. irideus* e *C. carpio* (macchia con $R_f = 0,90$ di colore violetto e macchia di colore rosso-bruno con $R_f = 0,63$);
- 5) Testosterone di confronto (macchia con $R_f = 0,90$ di colore violetto).

L. P. = linea di partenza.

risce da quelli finora usati, essenzialmente per l'impiego del cloroformio al posto del benzene, dell'etere o degli altri solventi organici impiegati.

CONCLUSIONI.

Dai risultati ottenuti, si conferma l'ipotesi di Hoar⁽²⁾ sulla natura dell'ormone testicolare dei Teleostei, che risulta essere il testosterone. Nell'ovario è invece risultato presente in maggior quantità il 17β -estradiolo.

La presenza di metaboliti, labili o no, dei due ormoni principali, è in accordo con le ipotesi riguardanti uno stato dinamico di questi, come riscontrato nei Mammiferi⁽¹⁵⁾.

Non è esclusa la presenza di ormoni diversi, assieme a quelli trovati; questo è solo un punto di partenza per la costruzione della mappa ormonica della gonade dei Teleostei.

In definitiva, gli ormoni gonadici dei Teleostei esaminati, coincidono con gli ormoni corrispondenti identificati, nelle gonadi dei Mammiferi. La presenza di un estrogeno nel testicolo è in accordo con i dati che si hanno per i Vertebrati superiori⁽³⁾ e concorda anche con i recenti dati, ricavati per il testicolo di Vertebrati inferiori⁽¹⁶⁾.

(15) G. F. MARRIAN, *Biochemistry of estrogenic hormone*, IVth Congr. of Bioch., Vienna (1958).

(16) G. CHIEFFI, C. LUPO, *Identificazione degli ormoni steroidi nei testicoli e negli organi di Bidder di Bufo vulgaris*, «Atti Acc. Naz. Lincei», 30 (3), 399 (1961).

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Ferie 1961 Settembre-Ottobre

NOTE DI SOCI

(Ogni Nota porta a piè di pagina la data di arrivo o di presentazione)

Matematica. — *La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse.* Nota (*) I del Socio straniero OSCAR ZARISKI (**).

I. INTRODUZIONE. — Nel mio lavoro *Reduction of singularities of algebraic three-dimensional varieties* («Annals of Mathematics», vol. 45, 1944, pp. 472-542) ho dato una dimostrazione della possibilità di risolvere le singolarità delle varietà algebriche tridimensionali, definite sopra un corpo base algebricamente chiuso e di caratteristica zero. La maggior parte di quella lunga Memoria (e anche la parte più difficile) consisteva della dimostrazione di un teorema ausiliare di riduzione delle singolarità di una superficie algebrica F qualunque, *immersa in una varietà tridimensionale V non-singolare* (e definita sopra un corpo base di caratteristica zero). Questo teorema ausiliare afferma che è possibile risolvere le singolarità di F mediante successive dilatazioni monoidali della varietà ambiente V . Ho ottenuto recentemente una nuova dimostrazione di questo teorema ausiliare, la quale è molto più semplice della mia previa dimostrazione, sia concettualmente sia metodologicamente. I dettagli di questa nuova dimostrazione saranno pubblicati altrove. In questa Nota e nella Nota successiva presenterò a grandi linee la dimostrazione e i concetti a cui essa s'ispira.

(*) Pervenuta all'Accademia il 29 agosto 1961.

(**) I risultati di questa Nota sono stati ottenuti dall'autore nel corso di ricerche fatte sotto gli auspici dello United States Air Force Office of Scientific Research, Air Research and Development Command.

2. ENUNCIATO DEL TEOREMA. - Sia F una superficie algebrica astratta (*non necessariamente irriducibile*). Dunque F non è necessariamente proiettiva o completa. Si supponga solo che F sia definita sopra un corpo base k algebricamente chiuso e di caratteristica zero. Se P è un punto di F indicheremo con \mathfrak{o} l'anello locale di P su F , con \mathfrak{m} l'ideale massimo di \mathfrak{o} , con \mathfrak{o}^* il completamento di \mathfrak{o} e con \mathfrak{m}^* l'ideale massimo dell'anello locale completo \mathfrak{o}^* .

Definizione 1. - F è una superficie IMMERSA se per ogni punto P di F l'ideale massimo \mathfrak{m} dell'anello locale corrispondente \mathfrak{o} ha una base di tre elementi (« ipotesi d'immersione locale »).

In linguaggio geometrico la nostra ipotesi d'immersione locale significa che un intorno conveniente di ogni punto P di F può essere immerso in uno spazio affine a tre dimensioni. Osserviamo che i punti *semplici* di F sono caratterizzati dalla condizione che l'ideale massimo \mathfrak{m} corrispondente ammette una base di due elementi.

In linguaggio di geometria analitica formale, l'ipotesi d'immersione locale significa che per ogni punto P di F l'anello locale completo \mathfrak{o}^* di questo punto è il quoziente $k[[X_1, X_2, X_3]]/(f)$ dell'anello $k[[X_1, X_2, X_3]]$ delle serie formali in tre variabili X_1, X_2, X_3 , con coefficienti in k , rispetto a un ideale principale (f) . Dunque, nell'intorno di P la superficie F è definita da una sola equazione,

$$(I) \quad f(X_1, X_2, X_3) = 0,$$

dove f è una serie formale. Questa serie è definita a meno di una trasformazione analitica biregolare delle variabili X_1, X_2, X_3 (corrispondente a un cambiamento della base $\{x_1, x_2, x_3\}$ di \mathfrak{m}^*) e di un fattore unitario arbitrario in \mathfrak{o}^* . Se la serie f comincia con termini di grado s ($s \geq 1$), allora P è un punto s -uplo di F (punto semplice se $s = 1$).

Definizione 2. - Una dilatazione monoidale T di F dicesi TRASFORMAZIONE ELEMENTARE se il centro di T è 1) o un punto P di F , con coordinate in k (« trasformazione localmente quadratica, di centro P »); 2) o una curva Γ (non necessariamente irriducibile) su F , definita sopra k , a condizione però che questa curva abbia le proprietà seguenti: a) Γ è chiusa in F ; b) le singolarità eventuali di Γ sono punti doppi ordinari; c) tutti i punti di Γ hanno la stessa molteplicità per F .

È ben noto che una trasformazione localmente quadratica $T: F \rightarrow F'$, di centro P , è definita intrinsecamente sulla superficie F (a meno di una trasformazione biregolare arbitraria di F'), in termini dell'anello locale \mathfrak{o} di P su F . Similmente, una dilatazione monoidale $T: F \rightarrow F'$, il cui centro è una curva irriducibile Γ di F , è definita intrinsecamente sulla F (a meno di una trasformazione biregolare arbitraria di F'), in termini dell'anello locale del punto generale di Γ/k . Una trasformazione *elementare* il cui centro è una curva riducibile Γ risulta il prodotto delle trasformazioni elementari i cui centri sono le componenti irriducibili di Γ/k (questo prodotto è indipendente dall'ordine dei fattori).

Una trasformazione localmente quadratica T , di centro P , è biregolare in ogni punto di F , differente da P , mentre la trasformata $T(P)$ del punto P è una curva (che può anche essere riducibile). D'altra parte, una trasformazione elementare $T: F \rightarrow F'$, il cui centro è una curva Γ , è biregolare in ogni punto di F non appartenente a Γ , mentre la trasformata $T(P)$ di ogni punto P di Γ è un insieme *finito* di punti di F' (e quindi T non ha punti fondamentali): questo segue dalla nostra ipotesi che tutti i punti di Γ hanno la stessa molteplicità per F . Ne segue che nel caso di una trasformazione elementare $T: F \rightarrow F'$, il cui centro è una curva Γ , si ha $F \leq F' \leq \bar{F}$, dove il simbolo \leq si riferisce alla relazione di *dominazione* di superficie e dove \bar{F} è la normalizzazione di F .

Si vede subito che *trasformazioni elementari mandano superficie immerse in superficie immerse*.

Ciò premesso, il teorema di risoluzione delle singolarità delle superficie immerse è il seguente:

Teorema di risoluzione. — *Ogni superficie immersa F può essere trasformata in una superficie priva di singolarità per mezzo di trasformazioni elementari successive.*

3. PUNTI SINGOLARI ISOLATI. — Sia P un punto *singolare* s -uplo della nostra superficie immersa F e sia \mathfrak{m}^* l'ideale massimo dell'anello locale completo \mathfrak{o}^* del punto P . Se $\{x_1, x_2, x_3\}$ è una base di \mathfrak{m}^* , diremo che gli elementi x_1, x_2, x_3 sono *coordinate locali* nel punto P .

Definizione 3. — *Due elementi x_1, x_2 di \mathfrak{m}^* si diranno PARAMETRI LOCALI nel punto P se (1) essi fanno parte di un sistema di coordinate locali nel punto P e (2) se l'ideale $\mathfrak{o}^*(x_1, x_2)$ è primario, avente \mathfrak{m}^* come ideale primo corrispondente.*

Consideriamo l'equazione locale (I) della F , nel punto P , relativa a un dato sistema di coordinate locali x_1, x_2, x_3 . Gli elementi x_1, x_2 sono parametri locali nel punto P quando e solo quando la serie $f(O, O, X_3)$ non è identicamente nulla.

Se questa condizione è soddisfatta, allora, per il teorema di preparazione di Weierstrass, si potrà scrivere la f (a meno di un fattore unitario in \mathfrak{o}^*) sotto la forma

$$(2) \quad f(X_1, X_2, X_3) = X_3^v + \sum_{i=1}^v A_i(X_1, X_2) X_3^{v-i},$$

dove le $A_i(X_1, X_2)$ sono serie formali in X_1, X_2 che si annullano per $X_1 = X_2 = 0$. È chiaro che si ha $v \geq s =$ molteplicità di P .

Definizione 4. — *Diremo che due elementi x_1, x_2 di \mathfrak{m}^* sono parametri locali TRASVERSALI nel punto P se essi sono parametri locali nel punto P e se, inoltre, la direzione $X_1 = X_2 = 0$ non è tangente alla F in P (oppure, sotto forma equivalente, se nella (2) si ha $v = s$).*

Riguardando la f in (2) come polinomio in X_3 (con coefficienti in $k[[X_1, X_2]]$), indichiamo con $D(X_1, X_2)$ il suo discriminante (che è una serie formale in X_1 e X_2) e con Δ_{x_1, x_2} la *curva* analitica (non necessariamente irriducibile nel punto (O, O)) definita dall'equazione $D(X_1, X_2) = 0$ (si noti che siccome

$f(O, O, X_3) = X_3^v$ e $v \geq s > 1$, si ha $D(O, O) = 0$; si noti anche che intendiamo con Δ_{x_1, x_2} una curva e non un ciclo, dimodoché nella definizione di Δ_{x_1, x_2} non si deve tener conto delle molteplicità dei vari fattori irriducibili di $D(X_1, X_2)$. Chiameremo Δ_{x_1, x_2} la *curva critica locale* di F , nel punto P , relativa alla coppia dei parametri locali x_1, x_2 . Si vede subito che Δ_{x_1, x_2} non dipende dalla scelta della terza coordinata locale x_3 .

Definizione 5. — Un punto singolare P di F dicesi ISOLATO se per OGNI scelta dei parametri locali x_1, x_2 nel punto P la curva critica locale corrispondente Δ_{x_1, x_2} ha un punto singolare nell'origine $X_1 = X_2 = 0$.

Si hanno le proposizioni seguenti:

Proposizione 1. — Sia P un punto singolare di F e siano x_1, x_2 parametri locali TRASVERSALI nel punto P . Se Δ_{x_1, x_2} ha un punto singolare nell'origine $X_1 = X_2 = 0$, allora P è un punto singolare isolato.

Proposizione 2. — L'insieme dei punti singolari isolati di F è finito, e questo insieme contiene in particolare i punti seguenti: (a) i punti singolari di F che non appartengono a curve singolari di F ; (b) i punti singolari della curva singolare di F ; (c) i punti P di F che non appartengono a nessuna curva di molteplicità s , dove s è la molteplicità di P (si noti che i punti della categoria (a) appartengono alla categoria (c)).

4. RIDUZIONE DELLE SINGOLARITÀ NON-ISOLATE. — Sia L il luogo delle singolarità non-isolate di F . L'insieme L , se non è vuoto, è una curva algebrica priva di singolarità (Proposizione 2), non necessariamente chiusa in F o irriducibile. Sia P un punto di L e sia \mathfrak{p}^* l'ideale della curva L nell'anello completo locale \mathfrak{o}^* di P su F . Siccome P è punto semplice di L , l'ideale \mathfrak{p}^* è primo, e l'anello completo $\mathfrak{o}^*/\mathfrak{p}^*$ è regolare, di dimensione 1. L'ideale massimo $\mathfrak{m}^*/\mathfrak{p}^*$ di $\mathfrak{o}^*/\mathfrak{p}^*$ è dunque principale. Sia z un elemento di \mathfrak{m} tale che $\mathfrak{m}^*/\mathfrak{p}^* = \mathfrak{o}^*/\mathfrak{p}^* \cdot z^*$, dove z^* è il \mathfrak{p}^* -residuo di z .

Proposizione 3. — L'ideale principale \mathfrak{o}^*z è intersezione di ideali primi. Il contenuto geometrico di questa proposizione è il seguente: se Φ è una superficie (nello spazio affine ambiente S_3 dell'intorno di P su F) che passa semplicemente per P e non è tangente ivi alla curva singolare L (l'ideale principale \mathfrak{o}^*z definisce precisamente una tale superficie), allora l'intersezione locale di F con Φ (nel punto P) non ha mai componenti multipli.

Indicheremo con $F_{P,z}$ la curva analitica (non necessariamente irriducibile) di origine P , definita dall'ideale principale \mathfrak{o}^*z e diremo che $F_{P,z}$ è sezione di F , trasversale alla L nel punto P . La curva $F_{P,z}$ è ovviamente una curva immersa (nell'intorno di P), essendo contenuta nella superficie Φ (passante semplicemente per P) definita dall'ideale principale \mathfrak{o}^*z . Ora, per curve analitiche immerse si ha il concetto di *singolarità equivalenti*. Questo concetto si può definire, impiegando una trasformazione quadratica, per via induttiva come segue:

Sia Γ una curva analitica immersa, di origine P , sia s la molteplicità di P per Γ e sia q il numero delle tangenti distinte di Γ nel punto P . Applicando a Γ una trasformazione quadratica di centro P si otterranno q curve

analitiche $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \dots, \Gamma'_q$, di origini distinte P'_1, P'_2, \dots, P'_q . Sia $\bar{\Gamma}$ un'altra curva analitica immersa, di origine \bar{P} , e per questa curva si definiscano in un modo analogo gli interi \bar{s}, \bar{q} e le curve $\bar{\Gamma}'_1, \bar{\Gamma}'_2, \dots, \bar{\Gamma}'_q$, le cui origini siano $\bar{P}'_1, \bar{P}'_2, \dots, \bar{P}'_q$. Allora possiamo dare la definizione seguente:

Definizione 6. — *Le due curve analitiche $\Gamma, \bar{\Gamma}$ hanno singolarità equivalenti nelle loro origini rispettive P, \bar{P} , se sono soddisfatte le condizioni seguenti:*

a) $s = \bar{s}, q = \bar{q}$.

b) *Per una conveniente enumerazione delle curve $\Gamma'_i, \bar{\Gamma}'_i$, si ha che Γ'_i e $\bar{\Gamma}'_i$ hanno singolarità equivalenti nelle loro origini rispettive P'_i, \bar{P}'_i ($i = 1, 2, \dots, q$).*

Se si aggiunge poi la stipulazione ovvia che tutte le curve analitiche regolari Γ (cioè curve Γ aventi un punto semplice nella loro origine P) sono equivalenti, ne risulta che la definizione precedente è una definizione effettiva, per induzione rispetto al numero delle trasformazioni quadratiche successive che si debbono impiegare per risolvere la singolarità della curva Γ nel punto P .

Ciò premesso, si dimostra la proposizione seguente:

Proposizione 4. — *La classe d'equivalenza a cui appartiene la curva analitica $F_{P,z}$ immersa non dipende dalla scelta dell'elemento z (di cui alla Proposizione 3), e questa classe non cambia quando P varia su una componente irriducibile della curva L ($L =$ luogo delle singolarità non-isolate di F).*

In virtù di questa proposizione, a ogni componente irriducibile l di L viene associata una classe d'equivalenza $c(l)$ di singolarità di curve analitiche immerse: per ogni punto P di l si ha che ogni sezione di F , trasversale a l nel punto P , è una curva analitica appartenente alla classe $c(l)$. Nel campo complesso si dimostra addirittura che, fissato un elemento Γ in $c(l)$, esiste un intorno N , su Γ , dell'origine O di Γ , tale che in ogni punto P di l la superficie F è, localmente, nel punto P , prodotto topologico diretto di N e di un intorno E_P di P su l .

Applichiamo adesso alla superficie F una dilatazione monoidale $T: F \rightarrow F'$ di centro l e applichiamo nello stesso tempo alla curva Γ ($\Gamma \in c(l)$) una trasformazione localmente quadratica φ , di centro O . La proposizione seguente dice in sostanza che l'effetto risolutivo della T sulle singolarità che la superficie F possiede lungo la curva irriducibile l è lo stesso che φ ha sulla singolarità che Γ possiede nel punto O .

Proposizione 5. — *Se $\varphi(\Gamma)$ si compone di q curve $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \dots, \Gamma'_q$ aventi origini distinte O'_1, O'_2, \dots, O'_q , allora a ogni parte P di l corrispondono q punti distinti P'_1, P'_2, \dots, P'_q sulla superficie F' ($= T(F)$).*

Al variare di P su l questi q punti P'_1, P'_2, \dots, P'_q descrivono una curva algebrica l' (non necessariamente irriducibile) priva di singolarità, e nessun punto di l' è un punto singolare isolato di F' . Le sezioni di F' , trasversali a l' nei punti P'_1, P'_2, \dots, P'_q , appartengono alle classi d'equivalenza determinate dalle curve $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \dots, \Gamma'_q$ rispettivamente.

Osserviamo subito che se la superficie F non ha singolarità isolate, allora la Proposizione 5 ci dice che la normalizzazione \bar{F} di F è priva di singolarità e che la \bar{F} si può ottenere dalla F applicando trasformazioni elementari, prive di punti fondamentali (che sono quindi dilatazioni monoidali i cui centri sono curve).

Nel caso generale rimane però il compito di risolvere le eventuali singolarità *isolate* della superficie F , ed è questo il vero nocciolo del problema. Le singolarità isolate di F possono essere di due specie: (a) punti singolari non appartenenti a nessuna curva singolare (quindi isolati come insieme di punti); (b) punti singolari « particolari » appartenenti a curve singolari. È chiaro che la riduzione delle singolarità non-isolate non ha nessun effetto sulle singolarità isolate della specie (a). Quanto alle singolarità della specie (b), consideriamo, per esempio, la curva irriducibile l di cui alla Proposizione 5. Tutti i punti di questa curva sono singolarità non-isolate di F . Detta \bar{l} la chiusura di l in F , sarà \bar{l} una curva irriducibile, e l'insieme (*finito*) $\bar{l} - l$ sarà costituito di punti singolari isolati di F , di specie (b). La trasformazione monoidale T , di centro l , si estende (in modo unico) a una trasformazione monoidale \bar{T} di centro \bar{l} . Mentre T è una trasformazione elementare (della superficie aperta ottenuta dalla F omettendo i punti singolari isolati di F), \bar{T} non è necessariamente una trasformazione elementare della F , giacché (1) i punti di $\bar{l} - l$ possono essere punti singolari di \bar{l} , e anche (2) le molteplicità di questi punti per F può essere superiore alla molteplicità della curva l per F . Nel caso (1) la superficie trasformata $\bar{T}(F)$ non è più necessariamente una superficie immersa. Nel caso (2) i punti di $\bar{l} - l$ sono necessariamente punti fondamentali di \bar{T} . Ad ogni modo, il comportamento di \bar{T} nei punti di $\bar{l} - l$ può essere assai complicato e difficilmente controllabile.

Perciò *non è consigliabile* di cominciare il procedimento della riduzione delle singolarità di F con la riduzione delle singolarità non-isolate (indicata nella Proposizione 5). Anzi, giova cominciare *con l'eliminazione delle singolarità isolate* di F . Nella prossima Nota II ci proponiamo infatti di mostrare (a grandi linee) *che con trasformazioni elementari successive si può trasformare la F in una superficie priva di singolarità isolate*. Questo completerà la dimostrazione del nostro teorema della riduzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse.

Biologia. -- *Il principio dell'utilità fortuita e il problema della realizzazione delle forme organizzate.* Nota (*) del Corrisp. GIUSEPPE COLOSI.

«L'adattamento di ogni parte dell'organismo alla sua funzione e di ogni organismo al suo modo di vita è un fatto generale: è questa la diretta e più ovvia conseguenza della selezione naturale» (Haldane e Huxley). Delle due asserzioni degli ultradarwinisti la prima – pur di dare alla parola «adattamento» non altro che il significato di «idoneità» – può venire da tutti pacificamente accettata, perché corrisponde ad una constatazione. Ciò su cui possono avanzarsi seri dubbi è, invece, la validità della seconda asserzione, cioè di quella in cui consiste l'essenza del darwinismo e delle dottrine che ne son derivate.

Infatti – come aveva a suo tempo fatto osservare Naegeli – non si può facilmente accedere all'idea che cause irregolari e indeterminate producano in sedi indeterminate dell'organismo variazioni indeterminate, e che la determinazione del risultato dipenda dal fatto che le contingenze ambientali, personificate nella selezione naturale, prescelgano e conservino i caratteri volta per volta eventualmente vantaggiosi, sommandoli, provocando un sempre maggiore adattamento e in tal modo dirigendo il corso della filogenesi. L'osservazione di Naegeli è valida anche oggi. «Le mutazioni – scrive un noto rappresentante dell'ultradarwinismo – hanno carattere fortuito, in senso che la maggior parte di esse sono dannose e solo qualcuna occasionalmente risulta utile. Perciò in se stesse non costituiscono la causa per cui l'evoluzione procede secondo linee adattive. Ma in condizioni naturali le mutazioni cattive vengono annientate nella competizione con le buone, e solo queste ultime sopravvivono. In ciò consiste la selezione naturale. Basalmente l'evoluzione non è adattiva in quanto dipende dalle mutazioni, ma diventa adattiva attraverso la selezione naturale» (Altenburg).

Il fatto che nelle concezioni darwiniane l'incremento dell'organizzazione e la diversificazione delle forme organizzate vengano considerate come conseguenze dei possibili vantaggi di fortuite variazioni ereditarie è certamente dovuto ad una certa confusione tra utilità dei caratteri, idoneità allo ambiente e conseguimento di un più elevato grado di organizzazione, facendo dipendere quest'ultimo fenomeno dai due primi, mentre è evidente che fra di loro non intercede alcuna connessione causale (Hartmann).

Il principio dell'utilità e la sua applicazione alla filogenesi si prestano ad equivoci: riconoscere che buona parte, anzi la massima parte dei caratteri morfologici e fisiologici di qualsiasi organismo siano utili a quell'orga-

(*) Pervenuta all'Accademia il 2 ottobre 1961.

nismo e lo rendano adatto a vivere nell'ambiente in cui vive, è una cosa (sarebbe molto strano che fosse diversamente!); pretendere che quei caratteri si siano sviluppati, guadagnando in complessità, per opera della selezione naturale, è tutt'altra cosa. Ma i darwinisti cominciano con l'affermare che la selezione naturale presceglie ed accumula le alterazioni utili e ne deducano che i caratteri che si manifestano durante il processo evolutivo sono utili perché via via prescelti ed accumulati dalla selezione naturale fra la preponderante massa delle alterazioni inutili o dannose. D'altra parte, siccome tutto ciò che esiste non è come se non esistesse, e perciò qualsiasi disposizione organica risulta necessariamente in rapporto più o meno stretto con le altre disposizioni organiche e con l'ambiente in cui l'organismo vive, non è difficile trovare o supporre una qualche utilità per qualunque conformazione o struttura, salvo a trovarvi con uguale facilità un altro qualsivoglia vantaggio nel caso che la conformazione o la struttura fossero totalmente diverse. Comunque la differenza tra gli individui di una specie sono spesso così piccole e fisiologicamente così insignificanti, che non riusciamo ad apprezzarne l'utilità relativa: ebbene - ragiona Huxley - poiché vi sono individui che sopravvivono ed altri che non sopravvivono e poiché la selezione naturale dirige l'evoluzione facendo sopravvivere quelli adatti a sopravvivere, ciò significa che la selezione naturale, provvista di un potere discriminatorio superiore all'umano, scevera, fissa ed accumula, fino a renderne manifesti gli effetti, gli eventuali caratteri insensibilmente vantaggiosi. Chè, se constatiamo caratteri differenziali più o meno fortemente accentuati per i quali non troviamo motivi di preferenza, ciò secondo i darwinisti può esser facilmente spiegato, o immaginando che in un passato più o meno remoto quei caratteri siano stati favoriti dalla selezione naturale perché allora utili, o facendo appello alla nostra ignoranza circa la loro utilità. Quando poi ci si trova di fronte a caratteri manifestamente nocivi pur essendosi prodotti per evoluzione a partire da una condizione utile o indifferente, tal fenomeno viene spiegato immaginandoli vincolati a caratteri utili, che la selezione favoriva e sviluppava per accumulo, anche se nello stesso tempo per ragioni di forza maggiore venivano accumulati fino all'esagerazione dannosa caratteri portati, per così dire, a rimorchio in quanto provocati dal medesimo gene.

Al fine di mostrare la debolezza dell'ipotesi circa la realizzazione delle forme per opera della selezione naturale, cioè in base al criterio della fortuita utilità, nulla vale quanto l'esame di un esempio ripetutamente riferito da due fra i più autorevoli rappresentanti dell'odierna corrente neodarwiniana ⁽¹⁾.

Laternaria lucifera è un noto omottero neotropicale lungo circa 7 cm, di cui quasi 3 cm spettano ad un'enorme protuberanza cefalica che per forma

(1) Scelgo l'esempio della *Laternaria* per la medesima ragione per cui, tutte le volte che si voglia porre succintamente in evidenza l'impostazione mentale del rinomato autore degli *Études de la Nature*, N. BERNARDIN (più noto come Bernardin de Saint-Pierre), si preferisce ricorrere ai suoi esempi di finalismo provvidenziale concretato nella forma, nella dimensioni e spesso anche nella configurazione interna dei frutti mangerecci.

colore e disegni rassomiglia ad una testa di coccodrillo in miniatura. Anche il fiore di un'orchidea, *Aceras anthropophora*, rassomiglia ad un minuscolo uomo impiccato; ma a tale rassomiglianza non è stato ancora attribuito; per quanto io sappia, particolare significato utilitario, mentre la protuberanza della Laternaria è divenuta oggetto di speculazioni. « In this case the resemblance to a crocodile has been brought about by black patches simulating nostril and eye (with white patch simulating reflection of light), the "eye" on a projection as in a crocodile. The line of the jaws is clearly indicated, and whitish triangles, which actually protrude somewhat from the surface, closely simulate teeth. The insect's own eye is seen behind the angle of the apparent "jaw". It has plausibly been suggested that this resemblance is of service to the insect in scaring away small insectivorous birds and mammals. No other possible function has been assigned to it » (Haldane e Huxley).

Ora è evidente che non tutti possono consentire nel riconoscere la plausibilità di un simile suggerimento inteso a fornire una dimostrazione del potere della selezione naturale. Bisognerebbe infatti supporre: 1°, che gli uccelli e i mammiferi insettivori percepiscano come simili per forma e colori la protuberanza delle Laternarie e la testa dei coccodrilli, altrimenti non potrebbero associare le due immagini; 2°, che di fronte ad oggetti simili essi perdano la capacità — di regola sviluppatissima in tutti i predatori — di apprezzare le distanze, e che perciò non riescano più a distinguere un oggetto piccolo e vicino da uno grande e lontano, reagendo alla vista del primo in ugual misura che alla vista del secondo, la cui immagine nell'occhio risulta impiccolita dalla distanza; 3°, che essi temano effettivamente i coccodrilli, e per giunta li temano ad una distanza tale che la loro testa venga percepita piccola quanto la protuberanza di una Laternaria. Infatti, perché tale protuberanza fosse utile all'insetto, rendendolo temibile agli occhi degli aggressori quanto un coccodrillo, bisognerebbe che le tre supposizioni corrispondessero alla realtà: ciò di cui è legittimo dubitare fortemente. Ritengo quindi che non pochi studiosi — al pari di me e a differenza di Haldane, Huxley e loro seguaci — trovino poco plausibile l'attribuzione di un significato utilitario alla protuberanza della Laternaria.

Ma supponiamo pure che la singolare protuberanza sia utile come difesa contro gli insettivori. Essa si sarebbe dovuta iniziare per opera della selezione naturale a partire dallo stato di piccola prominenza insorta per caso sul capo di qualche individuo. Sempre fortuitamente, a traverso un susseguirsi di generazioni, per aggiunte successive, la minuscola prominenza si sarebbe accresciuta e, sempre per caso, avrebbe assunto svariate forme, di cui venivano prescelte quelle che via via la rendevano più simile ad una testa di coccodrillo, mentre fra i pigmenti venivano preferiti quelli che per caso, come colore e localizzazione, vi disegnavano i denti, la rima boccale e gli occhi. È presumibile che, per ottenere il risultato finale a furia di piccole aggiunte fortuite sarebbero occorsi un considerevolissimo numero di anni, anzi di secoli, e il susseguirsi di parecchie migliaia o milioni di generazioni, nel corso delle quali la selezione naturale avrebbe dovuto operare preser-

vando gli individui meglio avviati per l'acquisizione della maschera terrificata. Ma nello stesso tempo è evidente che la selezione naturale non poteva esercitare nessuna azione accumulatrice ed orientatrice in quel determinato senso fino a che la protuberanza non avesse acquistato un certo grado di effettiva rassomiglianza con una testa di coccodrillo; né si intravede il vantaggio che una minima prominenza cefalica iniziale avrebbe potuto portare a qualche individuo, sì da renderlo vittorioso nella lotta per l'esistenza a confronto di quelli che ne rimanevano privi. Ma, se la prominenza potè venire oggetto di selezione solo dopo conseguito un aspetto tale da riuscire vantaggiosa, è lecito presumere che tale aspetto non sia stato raggiunto per opera della selezione naturale ⁽²⁾.

Non è fuor di luogo prospettare un'altra difficoltà. Non mi risulta che la realizzazione della protuberanza della *Laternaria* sia stata attribuita alla comparsa successiva di alleli con effetti progressivi procedenti da un unico gene. Per quanto si tratti di un organo relativamente semplice, occorrerebbe la partecipazione di parecchi geni con addizione dei loro effetti. Ma il problema dell'addizione - problema su cui i darwinisti amano sorvolare - non è agevole da risolversi con le ipotesi darwiniane; e diventa tanto più difficile quanto più complesso è l'organo preso in considerazione. Supponiamo pure che, per accidentale mutazione, in sede conveniente del corpo compaia un primo abbozzo, cioè una conformazione o una struttura semplicissima e parziale rispetto all'organo definitivo: fenomeno possibile, ma non troppo probabile. Meno probabile è che una seconda mutazione produca una innovazione utile, non dovunque e comunque, ma nello stesso luogo ed in stretta coerenza con la prima; meno probabile ancora risulterebbe, per l'incremento dell'organo considerato, l'aggiunta utile dovuta ad una terza mutazione; e così via: l'improbabilità per il processo evolutivo crescerebbe ad ogni tappa fino a raggiungere presto un grado di improbabilità veramente impressionante (senza tener conto che i caratteri vantaggiosi via via insorti possono portare a rimorchio caratteri svantaggiosi). Ora, ammettere come fenomeno abituale tutta una serie di crescenti improbabilità per spiegare la realizzazione di un organo, mi pare che urti contro il buon senso. Pur ammettendo che il fenomeno della vita sia dovuto al caso, bisogna non dimenticare la giustissima considerazione di Pringle, il quale osserva che, quando un processo evolutivo si inizia per un caso improbabile, durante il suo decorso il grado di improbabilità deve decrescere ad ogni tappa fino a renderne l'ulteriore decorso così probabile da far vedere che non soltanto è possibile che si svolga in quel modo, ma che è certamente improbabile che si svolga diversamente. Ma l'improbabilità, per quanto

(2) In simili casi gli ultradarwinisti rispondono all'obiezione affermando che, siccome in virtù dei loro dogmi le modificazioni filogenetiche debbono attuarsi per opera della selezione naturale, anche il minimo abbozzo iniziale di qualsiasi organo doveva rendere qualche imprecisabile servizio vantaggioso, servizio che poteva anche non aver nulla a che fare con quello reso dall'organo ad evoluzione compiuta.

alta essa sia, non è tenuta in linea di conto dagli ultradarwinisti, perché – come dice Fisher e ripete Huxley – la selezione naturale è appunto il meccanismo per generare un alto grado di improbabilità.

Ritornando alla Laternaria, Kettlewell, inviato in Brasile col preciso compito « di valutare gli adattamenti degli insetti alla luce delle moderne cognizioni genetiche ed evoluzionistiche » (cioè nel quadro della rappresentazione ultradarwiniana della filogenesi), non solo trova plausibilissima la spiegazione utilitaria della prominenza cefalica della Laternaria, ma aggiunge che quest'omottero possiede ancora altri caratteri utili come mezzi di difesa, i quali entrano in azione l'uno dopo l'altro: il successivo quando il precedente non si è mostrato efficace. Il primo consiste nel mimetismo criptico, dovuto alla colorazione delle parti esposte durante il riposo, che fa confondere l'insetto col substrato; il secondo consiste in quella tal prominenza che terrorizza l'aggressore che lo avesse scoperto; il terzo è dovuto a due macchie oculiformi, che l'insetto mette in mostra allorché è catturato; il quarto (e speriamo ultimo) viene identificato nella pruina cerosa che riveste l'addome e, rassomigliando ad una muffa, desta repulsione all'aggressore. Siccome è improbabile che una specie possa contemporaneamente acquistare più di uno di tali meccanismi difensivi, è presumibile – conclude Kettlewell – che ciascuno si sia realizzato in un diverso periodo della storia dell'insetto, allorché nuovi predatori esigevano nuove difese. Kettlewell, sempre seguendo la medesima linea di ragionamento, enumera vari altri esempi di insetti che dispongono di parecchie linee di difesa, e vi scorge la mano direttrice della selezione naturale. D'altra parte un osservatore un po' scettico potrebbe obiettare che, di fronte ad un aggressore di mestiere, è superfluo mettere in azione la seconda linea di difesa quando sia già fallita la prima, e che, dopo tutto, molte delle disposizioni e manovre di « difesa » sono atte più a richiamare l'attenzione dei predatori che a proteggere la preda.

Comunque Kettlewell è del parere che le macchie oculiformi dei lepidotteri, per esempio della Pavonia maggiore, si siano formate a partire da una macchia nera rotonda che per opera di un gene modificatore si trasformerebbe in una macchia centralmente ombreggiata con orlo nero, a cui per opera di un altro gene si aggiungerebbe un anello di contrasto, mentre ad un altro gene ancora sarebbe dovuta la riflessione della luce che dà l'illusione di una pupilla. « Senza dubbio – egli continua – questi geni si associano per selezione naturale ed il tutto costituisce un supergene che in effetti si comporta come un'unità ». È ovvio che ai geni testé menzionati occorrerebbe aggiungere, per lo meno, quelli da cui dipendono la natura dei pigmenti e la sede delle macchie oculiformi.

Ora, a detta di Simpson, altro autorevole rappresentante dell'iperdarwinismo, la comparsa simultanea di parecchie mutazioni geniche nel medesimo individuo, pur rappresentando teoricamente un importante fattore dell'evoluzione, è da scartarsi. Secondo certi suoi calcoli, infatti, la probabilità dell'insorgenza di 5 mutazioni simultanee in un individuo sarebbe di 0,000.000.000.000.000.000.001; cioè in una popolazione media di 100.000.000

di individui, la cui vita durasse in media un solo giorno, un simile avvenimento non potrebbe verificarsi che una volta nel periodo di ben 274.000.000.000 di anni; ed agli effetti pratici una probabilità così minima equivale quasi ad una impossibilità. Nondimeno Haldane ritiene che simili difficoltà siano sormontabili e che « l'evoluzione è stata un affare di trasformazione simultanea di parecchi geni, che a ciascuna epoca danno una combinazione fisiologica bilanciata ». Ciò infatti sarebbe possibile, ammettendo che per caso le modificazioni geniche necessarie avvenissero non in un singolo individuo, ma contemporaneamente in altrettanti individui per quanti sono i geni interessati, e che per fortunate ricombinazioni caleidoscopiche da ibridismi, venissero presto a trovarsi riunite nel medesimo individuo. Naturalmente - come nella dottrina di Empedocle circa la realizzazione degli esseri viventi - rimarrebbe sempre la difficoltà della congruenza reciproca delle strutture raccogliatrici, trattandosi, come ha dimostrato Blandino, di un fenomeno altrettanto improbabile quanto quello delle successive aggiunte accidentalmente utili di strutture scaglionate in un lungo periodo di tempo.

Ma gli iperdarwinisti non conoscono difficoltà; e Montalenti - che in Italia si è fatto fedele divulgatore delle loro opinioni - infatti conclude che, adottando i criteri di Huxley, Haldane, Fisher, ecc. ecc., « molti fenomeni trovano un'interpretazione plausibile » e che « il meccanismo mutazione - ricombinazione - selezione appare come un'ipotesi scientificamente valida e ci dà un filo logico secondo cui ordinare i fenomeni biologici »; e ciò « è, quanto di meglio si possa desiderare da una teoria scientifica ». Grazie agli ultradarwinisti, secondo Montalenti, « ritrovata oggi in questo campo la strada della vera conoscenza scientifica » e « dopo molti smarrimenti e incertezze determinate da speculazione arrischiate e non sempre ben fondate » è stato operato il salvataggio del problema evoluzionistico « sottraendolo a quel mare di vaghe congetture e speculazioni in cui dopo Darwin era caduto e minacciava di naufragare ». Opinioni completamente diverse esprimono invece numerosi biologi di chiara fama, i quali condividono il pensiero di Cannon, che bisogna convincersi « that evolution, that gradual unfolding, is dependent on something else than the playthings of the Neo-Mendelians. It has taken place not by virtue of a succession of lucky chances but as the result of something central, which is inherent in all living things - an expression of an inesorable physico-chemical law ».

BIBLIOGRAFIA.

- ALTENBURG E., *Genetics*, Holt a. New York, 1945 (citato e criticato in HYNDMAN O. R., *The origin of life and the evolution of living things*, Philosophical Libr., New York, 1952).
BLANDINO G., *Problemi e dottrine di biologia teorica*, « Minerva medica », Torino, 1960.
CANNON H. G., *The evolution of living things*, University Press, Manchester, 1958.
HALDANE J. B. S., *Les mécanismes de l'évolution* in *Paléontologie et transformisme*, Michel, Paris, 1950.

- HALDANE J. B. S. a. HUXLEY J., *Animal biology*, Claredon, Oxford, 1927 (repr. 1945).
- HARTMANN E. v., *Wahrheit und Irrtum im Darwinismus*, Duncker, Berlin, 1875.
- HUXLEY J., *Genetics, evolution and human destiny* in: *Genetics in the 20th Century*, Macmillan, New York, 1951.
- KETTLEWELL H. B. D., *Fenomeni di adattamento negli insetti brasiliani*, « Endeavour », XVIII, n. 72, 1959. (Ediz. ital.).
- MONTALENTI G., *L'evoluzione*, Ediz. Radio Ital., Torino, 1958.
- in: CH. DARWIN, *L'origine delle specie* con introduzione di G. Montalenti, Einaudi, Torino, 1959.
- NAEGELI C. v., *Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre*, Oldenbourg, München a. Leipzig, 1884.
- PRINGLE J. W. S., *The origin of life* in: *Evolution*, « Symposia Soc. Exper. Biol. », VII, University Press, Cambridge, 1958.
- SIMPSON G. G., *Tempo and mode in evolution*, Columbia University Press, New York, 1944. (citato e criticato da Grassé in: ARON M. et GRASSÉ P., *Précis de biologie animale*, 5^a ed., Masson, Paris, 1957).

Vedi anche:

- BERG L. S., *Nomogenesis or Evolution determined by laws*, Constable, London, 1926.
- BERTALANFFY L. v., *Das Gefüge des Lebens*, Teubner, Leipzig, 1937.
- BROUGH J., *Time and evolution* in: *Studies on fossil vertebrates*, ed. by T. S. Westoll, Athlone Press, London, 1958.
- CAULLERY M., *Le problème de l'évolution*, Payot, Paris, 1931.
- CUÉNOT L., *L'adaptation*, Doin, Paris, 1925.
- DELAGE Y. et GOLDSMIDT M., *Les théories de l'évolution*, Flammarion, Paris, 1914.
- DÜRKEN B., *Allgemeine Abstammungslehre*, Borntraeger, Berlin, 1923.
- *Entwicklungsbiologie und Ganzheit*, Teubner, Berlin, 1936.
- MATISSE G., *Le rameau vivant du monde*, Presses Universitaires, Paris, 1947-1949.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani* ^(*). Nota I di LUIGI AMERIO, presentata ^(**) dal Socio MAURO PICONE.

1. In un recente lavoro ho indicata una estensione del secondo teorema di Favard, sui sistemi differenziali lineari ordinari quasi-periodici, all'equazione astratta

$$(1,1) \quad x'(t) = A(t)x(t) + f(t).$$

Nella (1,1) la variabile indipendente t , reale, descrive l'intervallo $J(-\infty - +\infty)$, l'incognita $x(t)$ e il termine noto $f(t)$ sono, rispettivamente, a valori in due spazi di Banach: X , uniformemente convesso, e Y , debolmente sequenzialmente completo; si suppone $X \subseteq Y$, con immersione continua ($\|x\|_Y \leq \gamma \|x\|_X$).

Inoltre $A(t)$ è un operatore lineare illimitato quasi-periodico (in un certo senso), da X in Y , con dominio $\supseteq X_0$, ove X_0 si suppone indipendente da t e denso in X .

Nel lavoro ⁽¹⁾ vengono considerate, per la (1,1), delle *soluzioni deboli* le quali, pur consentendo di trattare problemi di notevole generalità ⁽²⁾, sono legate a ipotesi di continuità, per $x(t)$ ed $f(t)$, che conviene sostituire con ipotesi di integrabilità. In tal modo, infatti, i risultati risultano meglio inquadrati nella teoria del problema misto (secondo Hadamard) per le equazioni di tipo iperbolico a coefficienti dipendenti da t , e, più in generale, del problema misto astratto, secondo le rispettive trattazioni di Ladyzenskaja ⁽³⁾ e di Lions ⁽⁴⁾: conviene inoltre ammettere che X_0 sia dipendente da t .

Nella presente Nota, e nella successiva, si mostra come il metodo indicato in ⁽¹⁾ possa applicarsi anche a questo caso.

(*) Istituto Matematico del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 giugno 1961.

(1) L. AMERIO, *Sulle equazioni differenziali quasi-periodiche astratte; Ancora sulle equazioni differenziali quasi-periodiche astratte*, « Ric. di Mat. », 9, 255-274 (1960) e 10, 31-32 (1961). Avvertiamo il lettore che nella definizione di operatore quasi-periodico (p. 257) occorre aggiungere alle condizioni 1) e 2) la condizione 3): per ogni $x_0 \in X_0$ risulta $\sup_{t \in J} \|A(t)x_0\|_Y < \infty$.

(2) S. ZAIDMAN, *Solutions presque-périodiques dans le problème de Cauchy pour l'équation non homogène des ondes*, « Rend. Acc. Naz. dei Lincei », 31 (1961).

(3) O. A. LADYZENSKAJA, *Il problema misto per l'equazione iperbolica* (in russo), Mosca-Leningrado, 1953, Cap. III.

(4) J. L. LIONS, *Problemi misti nel senso di Hadamard classici e generalizzati*, « Rend. del Sem. Mat. e Fis. di Milano », 28, 149-188 (1959).

In accordo con le teorie degli Autori citati, è stata alquanto ridotta la generalità delle ipotesi su X e Y , ammettendo, precisamente, che X e Y siano *hilbertiani*, che X sia *separabile*, *denso* in Y e con *immersione continua*; d'altra parte le funzioni $x(t)$ ed $f(t)$ si supporranno ora *quasi-periodiche nel senso di Stepanoff*, e non secondo Bohr, come in ⁽¹⁾.

2. L'equazione (1,1) (o meglio, un'equazione del secondo ordine che a questa può ovviamente ridursi) è la *forma forte* (o *differenziale*) di un'equazione *funzionale* del tipo qui appresso indicato ⁽⁵⁾.

Sia $a(t, u, v)$ una forma sesquilineare continua su $X \times X$, per ogni $t \in J$: precisamente, preso ad arbitrio un compatto $\Delta \subset J$, esista una costante K_Δ tale che risulti (per $t \in \Delta$ e per $u, v \in X$)

$$(2,1) \quad |a(t, u, v)| \leq K_\Delta \|u\|_X \|v\|_X.$$

Sia poi $f(t)$ una funzione, definita in J , $\in L^2(\Delta, Y)$ (cioè a valori in Y , e a quadrato sommabile, secondo Bochner ⁽⁶⁾, in ogni compatto Δ).

Infine, indichiamo con $B(t)$ un operatore lineare continuo, da Y in Y , per ogni $t \in J$, soddisfacente a una limitazione del tipo

$$(2,2) \quad \|B(t)\| \leq N_\Delta < +\infty \quad (t \in \Delta).$$

Consideriamo ora la seguente *equazione funzionale indefinita*, nell'incognita $x(t)$:

$$(2,3) \quad \int_J (a(t, x(t), h(t)) + (x'(t), h'(t))_Y + (B(t)x'(t), h(t))_Y) dt = \int_J (f(t), h(t))_Y dt.$$

L'incognita $x(t)$ si supporrà definita in un intervallo chiuso $J^{(x)}$, limitato o no (sicché, più propriamente, nella (2,3), dovrebbe scriversi $J^{(x)}$ in luogo di J); si supporrà inoltre che, in ogni compatto $\Delta \subseteq J^{(x)}$, risulti

$$(2,4) \quad x(t) \in L^2(\Delta, X) \quad , \quad x'(t) \in L^2(\Delta, Y)$$

(la derivazione essendo intesa in senso forte).

Inoltre la (2,3) deve risultare verificata per tutte le *funzioni di confronto* $h(t)$, di una classe funzionale \mathcal{H} i cui elementi debbono soddisfare alle condizioni: $h(t) \in L^2(\Delta, X)$; $h'(t) \in L^2(\Delta, Y)$; $h(t)$ è a supporto compatto e $\subseteq J^{(x)}$; se $h(t) \in \mathcal{H}$ ed $h(t+c)$ ha il supporto $\subset J^{(x)}$, anche $h(t+c) \in \mathcal{H}$.

Si noti che $h(t)$ e $x(t)$ risultano, per la seconda delle (2,4), continue (anzi localmente hölderiane) come funzioni di t a valori in Y .

Se il compatto Δ coincide con l'intervallo $-\left(p + \frac{1}{2}\right) \cdots \left(p + \frac{1}{2}\right)$, $p = 0, 1, \dots$, scriveremo $L_p^2(X)$, $L_p^2(Y)$ in luogo di $L^2(\Delta, X)$, $L^2(\Delta, Y)$

(5) Cfr. (4), § 8.

(6) Cfr. E. HILLE, R. S. PHILLIPS, *Functional analysis and semi-groups*, « Am. Math. Soc. », 76-89 (1957).

rispettivamente: si porrà inoltre

$$(2,5) \quad \Delta_p = -\left(p + \frac{1}{2}\right)^{\overline{1}} \left(p + \frac{1}{2}\right) \quad , \quad J_p = -p^{\overline{1}} p.$$

Indicheremo con W_p lo spazio hilbertiano formato dalle funzioni $w(\eta)$, con $\eta \in \Delta_p$, tali che risulti

$$(2,6) \quad w(\eta) \in L_p^2(X) \quad , \quad w'(\eta) \in L_p^2(Y),$$

assumendo come prodotto scalare, in W_p , la quantità:

$$(2,7) \quad (w_1, w_2)_{W_p} = \int_{\Delta_p} (w_1(\eta), w_2(\eta))_X d\eta + \int_{\Delta_p} (w'_1(\eta), w'_2(\eta))_Y d\eta = \\ (w_1, w_2)_{L_p^2(X)} + (w'_1, w'_2)_{L_p^2(Y)}.$$

Sia $w(\eta)$ una funzione $\in W_p$: $\alpha w(t + \eta)$ corrisponde, in J_p , una funzione a valori in W_0 , che diremo ancora $w(t)$ ponendo

$$(2,8) \quad \|w(t)\|_{W_0} = \left\{ \int_{\Delta_0} \|w(t + \eta)\|_X^2 d\eta + \int_{\Delta_0} \|w'(t + \eta)\|_Y^2 d\eta \right\}^{1/2},$$

cioè (considerando i prodotti scalari)

$$(2,9) \quad (w_1(t), w_2(t))_{W_0} = \int_{\Delta_0} (w_1(t + \eta), w_2(t + \eta))_X d\eta + \int_{\Delta_0} (w'_1(t + \eta), w'_2(t + \eta))_Y d\eta$$

Si noti che $w(t)$ risulta W_0 -continua in J_p (cioè continua, come funzione a valori in W_0).

Risulta, per le (2,7) e (2,8),

$$\|w\|_{W_p}^2 = \sum_{j \in J_p} \|w(j)\|_{W_0}^2$$

e quindi

$$(2,10) \quad \|w\|_{W_p} \leq (2p + 1)^{1/2} \sup_{j \in J_p} \|w(j)\|_{W_0}.$$

È inoltre, ovviamente,

$$(2,11) \quad \|w\|_{L_p^2(X)} \leq \|w\|_{W_p} \quad , \quad \|w'\|_{L_p^2(Y)} \leq \|w\|_{W_p}$$

e, detta γ la costante di immersione di X in Y ,

$$(2,12) \quad \|w\|_{L_p^2(Y)} \leq \gamma \|w\|_{L_p^2(X)}.$$

Sia $w(t)$ definita in J ; se $w(t) \in L^2(\Delta, X)$ e $w'(t) \in L^2(\Delta, Y)$ (per ogni $\Delta \subset J$) allora $w(t)$ può interpretarsi come funzione di $t \in J$, a valori in W_0 : le (2,8) e (2,9) valgono in tutto J e la (2,10) dà, per ogni p , la limitazione

$$(2,13) \quad \|w\|_{W_p} \leq (2p + 1)^{1/2} \sup_{t \in J} \|w(t)\|_{W_0}.$$

Analoga interpretazione può farsi per le funzioni a valori in X , o in Y : ad esempio se $f(t)$, a valori in Y , è a quadrato sommabile in ogni compatto $\Delta \subset J$, la medesima funzione può essere considerata a valori in $L^2_0(Y)$, ponendo

$$\|f(t)\|_{L^2_0(Y)} = \left\{ \int_{\Delta_0} \|f(t+\eta)\|_Y^2 d\eta \right\}^{1/2},$$

cioè anche

$$(f_1(t), f_2(t))_{L^2_0(Y)} = \int_{\Delta_0} (f_1(t+\eta), f_2(t+\eta))_Y d\eta.$$

3. — Indicheremo con Γ la classe delle soluzioni $x(t)$ della (2,3), le quali siano definite in J e ivi limitate, come funzioni di t a valori in W_0 (siano cioè W_0 -limitate in J : $\sup_{t \in J} \|x(t)\|_{W_0} < +\infty$).

Ciò premesso vale il seguente teorema di minimax.

I. — Siano soddisfatte le condizioni:

$\alpha')$ $f(t)$ è a valori in $L^2_0(Y)$;

$\beta')$ esiste una costante $\sigma > 0$ tale che, per ogni autosoluzione $u(t)$, W_0 -limitata in J , dell'equazione

$$(3,1) \quad \int_J (a(t, u(t), h(t)) + (u'(t), h'(t))_Y + (B(t) u'(t), h(t))_Y) dt = c,$$

risulti

$$(3,2) \quad \inf_{t \in J} \|u(t)\|_{W_0} \geq \sigma \sup_{t \in J} \|u(t)\|_{W_0};$$

$\gamma')$ la (2,3) ammette una soluzione W_0 -limitata in J (cioè la classe Γ non è vuota).

Posto allora, per $x(t) \in \Gamma$,

$$(3,3) \quad \mu(x) = \sup_{t \in J} \|x(t)\|_{W_0},$$

$$(3,4) \quad \tilde{\mu} = \inf_{x(t) \in \Gamma} \mu(x),$$

esiste una e una sola soluzione $\tilde{x}(t) \in \Gamma$ tale che sia

$$(3,5) \quad \mu(\tilde{x}) = \tilde{\mu}.$$

Inoltre, se $\{x_n(t)\}$ è una qualsiasi successione minimizzante per il funzionale $\mu(x)$, risulta

$$(3,6) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n(t) - \tilde{x}(t)\|_{W_0} = 0$$

uniformemente in J (cioè $x_n(t)$ W_0 -converge a $\tilde{x}(t)$, uniformemente in J).

La dimostrazione è analoga a quella data in ⁽¹⁾.

Cominciamo col provare l'esistenza della minimante $\tilde{x}(t)$. Sia $\{x_n(t)\}$ una successione minimizzante per il funzionale $\mu(x)$, tale che risulti

$$(3,7) \quad \tilde{\mu} \leq \mu(x_n) = \tilde{\mu} + \varepsilon_n, \quad 0 \leq \varepsilon_n \leq 1, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_n = 0.$$

La successione $\{x_n(t)\}$ W_0 -converge uniformemente in J . Ammesso, infatti, che ciò non sia, esistono un numero $\rho > 0$ e due successioni $\{n'_j\} \subseteq \{n\}$, $\{n''_j\} \subseteq \{n\}$ tali che si abbia

$$(3,8) \quad \sup_{t \in J} \|x_{n'_j}(t) - x_{n''_j}(t)\|_{W_0} \geq \rho(\tilde{\mu} + 1).$$

Poiché $x_{n'_j}(t) - x_{n''_j}(t)$ è autosoluzione della (3,1), risulta, per le (3,2), (3,7) e (3,8),

$$(3,9) \quad \|x_{n'_j}(t) - x_{n''_j}(t)\|_{W_0} \geq \sigma\rho(\tilde{\mu} + 1) \geq \sigma\rho \max\{\|x_{n'_j}(t)\|_{W_0}, \|x_{n''_j}(t)\|_{W_0}\}.$$

Osserviamo poi che, posto

$$(3,10) \quad \psi(\delta) = \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{4}} \quad (0 < \delta \leq 2),$$

la disuguaglianza

$$(3,11) \quad \|x_1 - x_2\|_{W_0} \geq \delta \max\{\|x_1\|_{W_0}, \|x_2\|_{W_0}\}$$

implica, per il teorema del parallelogramma,

$$(3,12) \quad \left\| \frac{x_1 + x_2}{2} \right\|_{W_0} \leq \psi(\delta) \max\{\|x_1\|_{W_0}, \|x_2\|_{W_0}\}.$$

Dalle (3,9), (3,11) e (3,12) si deduce allora

$$(3,13) \quad \left\| \frac{x_{n'_j}(t) + x_{n''_j}(t)}{2} \right\|_{W_0} \leq \psi(\sigma\rho) \max\{\|x_{n'_j}(t)\|_{W_0}, \|x_{n''_j}(t)\|_{W_0}\} \leq \\ \psi(\sigma\rho)(\tilde{\mu} + \varepsilon_{n'_j} + \varepsilon_{n''_j}).$$

Poiché

$$\frac{x_{n'_j}(t) + x_{n''_j}(t)}{2}$$

è una soluzione $\in \Gamma$ della (2,3), basta prendere n'_j ed n''_j convenientemente grandi perché risulti

$$\psi\left(\frac{x_{n'_j} + x_{n''_j}}{2}\right) \leq \psi(\sigma\rho)(\tilde{\mu} + \varepsilon_{n'_j} + \varepsilon_{n''_j}) < \tilde{\mu}.$$

Si ottiene in tal modo un assurdo e risulta dimostrata l'uniformità della W_0 -convergenza in J : è provata inoltre la W_0 -limitatezza, in J , della funzione limite $\tilde{x}(t)$.

È poi, per la disuguaglianza triangolare,

$$\sup_{t \in J} \|x_n(t)\|_{W_0} - \sup_{t \in J} \|\tilde{x}(t) - x_n(t)\|_{W_0} \leq \sup_{t \in J} \|\tilde{x}(t)\|_{W_0} \leq$$

$$\sup_{t \in J} \|x_n(t)\|_{W_0} + \sup_{t \in J} \|\tilde{x}(t) - x_n(t)\|_{W_0}$$

e quindi, per le (3,6) e (3,7),

$$\mu(\tilde{x}) = \tilde{\mu}.$$

L'unicità della minimante segue dall'osservazione che, se ne esistesse una seconda, $x^*(t)$, la successione (minimizzante)

$$\tilde{x}(t), x^*(t), \tilde{x}(t), x^*(t), \dots$$

sarebbe W_0 -convergente, in J , ciò che è possibile solo se $\tilde{x}(t) = x^*(t)$.

È immediato, infine, constatare che $\tilde{x}(t)$ è soluzione della (2,3), cioè che $\tilde{x}(t) \in \Gamma$.

Si ha infatti

$$\int_J (a(t, x_n(t), h(t)) + (x'_n(t), h'(t))_Y + (B(t) x'_n(t), h(t))_Y) dt = \int_J (f(t), h(t))_Y dt$$

e quindi, passando al limite per $n \rightarrow \infty$, come è lecito per le (2,1), (2,2), (2,13), (2,11) e (3,6) (ove si prenda l'intero positivo p in modo che il supporto di $h(t)$ sia contenuto in Δ_p)

$$\int_J (a(t, \tilde{x}(t), h(t)) + (\tilde{x}'(t), h'(t))_Y + (B(t) \tilde{x}'(t), h(t))_Y) dt = \int_J (f(t), h(t))_Y dt.$$

4. - a) Saranno utili, per il seguito, le definizioni, che ora daremo, di *operatore lineare q. p.* e di *forma sesquilineare q. p.*

L'operatore $B(t)$, limitato per ogni $t \in J$, da Y in Y , si dirà *q. p.* se $B(t)$, considerato come funzione a valori nello spazio \mathfrak{B} , di Banach, degli endomorfismi di Y , risulta *q. p.*: ciò significa che $B(t)$ è funzione continua e che, preso ad arbitrio $\varepsilon > 0$, esiste, in corrispondenza, un insieme relativamente denso di quasi-periodi τ tali che sia

$$(4,1) \quad \sup_{t \in J} \|B(t + \tau) - B(t)\|_{\mathfrak{B}} \leq \varepsilon.$$

Le forme $a = \{a(u, v); u, v \in X\}$ sesquilineari e limitate, costituiscono uno spazio di Banach, \mathfrak{A} , con la norma (della convergenza uniforme in ogni insieme limitato di $X \times X$):

$$(4,2) \quad \|a\|_{\mathfrak{A}} = \sup_{u, v \neq 0} \frac{|a(u, v)|}{\|u\|_X \|v\|_X}.$$

La forma $a(t) = \{a(t, u, v); u, v \in X\}$ si dice, allora, *q. p.* se risulta *q. p.* come funzione di t a valori in \mathfrak{A} , cioè se è funzione continua di t e se, in corrispondenza di ogni $\varepsilon > 0$, esiste un insieme relativamente denso di quasi-periodi τ tali che risulti

$$(4,3) \quad \sup_{t \in J} \|a(t + \tau) - a(t)\|_{\mathfrak{A}} \leq \varepsilon.$$

Per la (4,2), la (4,3) si scrive anche, per ogni $u, v \in X$,

$$(4,4) \quad |a(t + \tau, u, v) - a(t, u, v)| \leq \varepsilon \|u\|_X \|v\|_X.$$

Vale il criterio di Bochner: affinché $a(t, u, v)$ e $B(t)$ siano *q. p.* occorre e basta che da ogni successione reale $k = \{k_n\}$ possa estrarsi una sottosuc-

cessione $l = \{l_n\}$ tale che le successioni $\{a(t + l_n)\}$, $\{B(t + l_n)\}$ convergano uniformemente in J . Posto

$$(4,5) \quad \begin{cases} \lim_{n \rightarrow \infty} a(t + l_n, u, v) = a_l(t, u, v), \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B(t + l_n) = B_l(t), \end{cases}$$

la forma $a_l(t, u, v)$ e l'operatore $B_l(t)$ risultano *q. p.* e si ha, uniformemente in J ,

$$(4,6) \quad \begin{cases} \lim_{n \rightarrow \infty} a_l(t - l_n, u, v) = a(t, u, v), \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B_l(t - l_n) = B(t). \end{cases}$$

Indicheremo con Λ l'insieme delle coppie $\{a_l(t, u, v), B_l(t)\}$ che in questo modo si possono ottenere: diremo inoltre *regolare* rispetto alla coppia $\{a(t, u, v), B(t)\}$ una successione $l = \{l_n\}$ per cui valgano le (4,5).

b) Ricordiamo che una funzione $f(t)$, definita in J e a valori in Y , si dice *quasi-periodica* S_Y^2 (nel senso, cioè, di Stepanoff) se $\in L^2(\Delta, Y)$ per ogni compatto Δ , e se, preso ad arbitrio $\varepsilon > 0$, esiste in corrispondenza un insieme relativamente denso di quasi-periodi τ , tali che risulti

$$(4,7) \quad \sup_{t \in J} \left\{ \int_{\Delta_0} \|f(t + \tau + \eta) - f(t + \eta)\|_Y^2 d\eta \right\}^{1/2} \leq \varepsilon.$$

È molto interessante la nota ⁽⁷⁾ circostanza che la definizione di Stepanoff rientra in quella di Bohr, quando si consideri la teoria delle funzioni *q. p.* astratte, come è stata svolta dal Bochner.

Basta infatti interpretare la $f(t)$ come funzione a valori in $L_0^2(Y)$: in virtù dell'appartenenza ad $L^2(\Delta, Y)$, per ogni Δ , $f(t)$ risulta $L_0^2(Y)$ -continua e la (4,7) si scrive

$$(4,8) \quad \sup_{t \in J} \|f(t + \tau) - f(t)\|_{L_0^2(Y)} \leq \varepsilon,$$

cioè $f(t)$ risulta $L_0^2(Y)$ - *q. p.*, nel senso di Bohr.

Ne segue la definizione di *quasi-periodicità debole* S_Y^2 : $f(t)$ si dirà *d. q. p.* S_Y^2 se risulta *d. q. p.* come funzione a valori in $L_0^2(Y)$, cioè se, per ogni $g \in L_0^2(Y)$, il prodotto scalare

$$(4,9) \quad (f(t), g)_{L_0^2(Y)} = \int_{\Delta_0} (f(t + \eta), g(\eta))_Y d\eta$$

è *q. p.*, nel senso di Bohr.

Pertanto, affinché $f(t)$ risulti *d. q. p.* S_Y^2 , occorre e basta che da ogni successione reale $k = \{k_n\}$ possa estrarsi una sottosuccessione $l = \{l_n\}$

(7) S. BOCHNER, *Abstrakte fast-periodische Funktionen*, «Acta Math.», 61, 149-184 (1933); cfr. anche C. CORDUNEANU, *Funcții aproape-periodice*, «Ac. Rep. Pop. Romîne», 144-146 (1961).

tale che la successione $\{(f(t+l_n), g)_{L^2_0(Y)}\}$ converga uniformemente in J , per ogni $g \in L^2_0(Y)$ ⁽⁸⁾.

Infine, condizione necessaria e sufficiente perché $f(t)$, *d. q. p.* S^2_Y , sia *q. p.* S^2_Y è che la sua traiettoria, in $L^2_0(Y)$, risulti relativamente-compatta ⁽⁹⁾.

In modo analogo si definisce e si caratterizza la quasi-periodicità (forte, o debole) $S^2_{X,Y}$, di una funzione $x(t) \in L^2(\Delta, X)$, con $x'(t) \in L^2(\Delta, Y)$ (per ogni compatto Δ). Una siffatta $x(t)$ è *q. p.* $S^2_{X,Y}$ (*d. q. p.* $S^2_{X,Y}$) a seconda che risulti *q. p.* (*d. q. p.*), nel senso di Bohr, come funzione a valori in W_0 .

(8) L. AMERIO, *Funzioni debolmente quasi-periodiche*, « Rend. Sem. Mat. di Padova », 30, 288-301, th. IV (1960).

(9) Cfr. ⁽⁸⁾, th. V.

Geometria algebrica. — *Sopra un teorema di B. Segre.* Nota (*) di WOLFGANG GRÖBNER, presentata dal Socio B. SEGRE.

B. Segre ha proposto di trovare una dimostrazione algebrica del seguente teorema, concernente un tipo speciale di trasformazioni cremoniane, del quale egli aveva dato una dimostrazione basata su considerazioni topologiche (1).

TEOREMA. — *Se i polinomi $p_i(x_1, \dots, x_n)$ ($i = 1, \dots, n$) dell'anello $K[x_1, \dots, x_n]$ sopra un campo K di caratteristica 0, algebricamente chiuso, soddisfano alla condizione che il loro determinante funzionale risulti costante non nullo:*

$$(1) \quad \left| \frac{\partial p_i}{\partial x_k} \right| \neq \text{cost} \neq 0,$$

la trasformazione

$$(2a) \quad y_i = p_i(x)$$

costituisce una trasformazione cremoniana dello spazio S_n e l'inversa di questa ha la forma

$$(2b) \quad x_i = q_i(y),$$

con polinomi $q_i(y)$ appartenenti all'anello $K[y_1, \dots, y_n]$.

Una trasformazione cremoniana può considerarsi quale rappresentazione isomorfa di un campo di funzioni razionali $K(x_1, \dots, x_n)$ sopra un altro campo $K(y_1, \dots, y_n)$, oppure identificando i due campi col porre $y_i = x_i$ — quale automorfismo di un campo $K(x_1, \dots, x_n)$ in sé. Tale automorfismo, in generale, però un automorfismo entro il sottoanello di polinomi $K[x_1, \dots, x_n]$. D'altro canto, in generale formule del tipo (2a) non si invertono razionalmente, ossia non definiscono neppure un automorfismo di $K(x_1, \dots, x_n)$ in sé. Sono quindi assai notevoli, sia dal punto di vista geometrico che da quello algebrico, le trasformazioni del tipo (2a-b) — che il Segre denomina trasformazioni cremoniane intere — le quali stabiliscono un automorfismo dell'anello di polinomi $K[x_1, \dots, x_n]$ estendentesi senz'altro ad un automorfismo del relativo campo di quozienti, cioè del campo di funzioni razionali $K(x_1, \dots, x_n)$.

La condizione (1) è, evidentemente, necessaria affinché le equazioni (2a) siano invertibili senza eccezioni in tutti i punti dello spazio S_n . Si tratta di di-

(*) Pervenuta all'Accademia il 2 settembre 1961.

(1) Ved. B. SEGRE, *Variazione continua ed omotopica in geometria algebrica*, «Ann. di Mat.» (4), 50, 149-186 (1960), n. 13. Intorno alle suddette trasformazioni cremoniane cfr. altresì B. SEGRE, *Corrispondenze di Möbius e trasformazioni cremoniane intere*, «Atti Acc. Sc. Torino», 91, 1-17 (1956-57).

mostrare che esse sono pure sufficienti, cioè che l'inversione si effettua allora mediante polinomi.

Giova prima rilevare taluni esempi di sistemi di polinomi soddisfacenti alla condizione (1) (cfr. anche, al riguardo, il secondo lavoro citato di B. Segre). Oltre alle trasformazioni lineari, si hanno sistemi di polinomi del seguente tipo

$$(3) \quad p_1(x) = x_1, \quad p_i(x) = x_i + q_i(x_1, \dots, x_{i-1}) \quad (i = 2, \dots, n),$$

con polinomi $q_i(x_1, \dots, x_{i-1})$ che contengono le sole variabili indicate e del resto affatto arbitrari. Un altro tipo di polinomi soddisfacenti alla (1) è dato dal seguente sistema:

$$(4) \quad p_i(x) = x_i + \beta_i P(\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_n x_n),$$

con un polinomio arbitrario P in una variabile e con coefficienti α_i, β_i che soddisfano alla relazione $\sum \alpha_i \beta_i = 0$. Componendo due o più di tali trasformazioni, si ottengono sempre polinomi soddisfacenti alla (1). Si verifica anche direttamente che le trasformazioni medianti i polinomi sopra indicati sono invertibili con polinomi.

Per dimostrare il teorema enunciato, consideriamo il campo di funzioni razionali $K(y_1, \dots, y_n)$. Se applichiamo alle funzioni di questo campo la sostituzione $y_i = p_i(x)$, otteniamo un sottocampo $K(p_1(x), \dots, p_n(x))$ del campo $K(x_1, \dots, x_n)$; possiamo anche dire che l'applicazione $y_i \rightarrow p_i(x)$ costituisce un omomorfismo di $K(y_1, \dots, y_n)$ su $K(x_1, \dots, x_n)$, con l'immagine $K(p_1(x), \dots, p_n(x))$. Vale ovviamente la relazione

$$(5) \quad K(p_1(x), \dots, p_n(x)) \subseteq K(x_1, \dots, x_n).$$

Gli elementi $p_i(x)$ che generano il primo campo sono, tenuto conto della (1), algebricamente indipendenti; quindi, poiché il grado di trascendenza del primo campo è lo stesso di quello del secondo, si conclude che il secondo campo è un'estensione algebrica finita del primo, propria od impropria secondoché nella (5) non vale o vale il segno di uguaglianza.

Consideriamo anzitutto il caso in cui valga l'uguaglianza:

$$(5a) \quad K(p_1(x), \dots, p_n(x)) = K(x_1, \dots, x_n).$$

Esistono allora in $K(y_1, \dots, y_n)$ funzioni razionali, diciamole $\varphi_i(y)/\psi_i(y)$, che per la sostituzione (2a) si riducono alle x_i ; vi sono quindi polinomi

$$(6a) \quad \psi_i(y) x_i - \varphi_i(y) \in K[x_i; y_1, \dots, y_n] \quad (i = 1, \dots, n)$$

che si annullano quando si esegua la sostituzione $y_i = p_i(x)$, talché risulterà:

$$(6b) \quad \psi_i(p) x_i - \varphi_i(p) = 0 \quad (\text{identicamente nelle } x_i).$$

Ne consegue che il polinomio $\varphi_i(y)$ è divisibile per il polinomio $\psi_i(p)$, necessariamente non nullo in forza della (1); e da qui si trae che anche $\varphi_i(y)$, quale

polinomio nelle y , è divisibile per $\psi_i(y)^{(2)}$. Posto allora $\varphi_i(y) = q_i(y)\psi_i(y)$, con $q_i(y) \in K[y_1, \dots, y_n]$, dalle (6 a-b) discende la sostituzione inversa alla (2 a):

$$x_i = q_i(y),$$

essendo identicamente nelle x

$$x_i \equiv q_i(p).$$

Ammettiamo ora che nella (5) valga il segno \subset in senso stretto, ossia con esclusione dell'uguaglianza; il campo $K(x_1, \dots, x_n)$ è conseguentemente un'estensione algebrica finita, di grado $v \geq 2$, del campo $K(p_1(x), \dots, p_n(x))$. Effettuando preliminarmente una trasformazione lineare abbastanza generale sulle variabili x_i , possiamo sempre ridurci a ciò che x_1 sia un elemento primitivo di tale estensione; esiste dunque un polinomio irriducibile

$$(7a) \quad G(x_1; y_1, \dots, y_n) \in K[x_1; y_1, \dots, y_n],$$

di grado v rispetto ad x_1 , che si annulla mediante la sostituzione $y_i = p_i(x)$:

$$(7b) \quad G(x_1; p_1(x), \dots, p_n(x)) \equiv 0 \quad (\text{id. nelle } x_i).$$

La variabile x_1 risulta così funzione algebrica a $v \geq 2$ valori delle variabili (algebricamente indipendenti) y_1, \dots, y_n , definita dall'equazione

$$(7c) \quad G(x_1; y_1, \dots, y_n) = 0.$$

Nota la x_1 , tutte le altre x_2, \dots, x_n sono funzioni razionali di x_1, y_1, \dots, y_n , rappresentabili mediante equazioni del tipo seguente:

$$(8) \quad \psi_k(y) x_k = \varphi_{k0}(y) + \varphi_{k1}(y) x_1 + \dots + \varphi_{k, v-1}(y) x_1^{v-1},$$

con

$$\psi_k(y), \varphi_{kl}(y) \in K[y_1, \dots, y_n], \quad k = 2, \dots, n.$$

Derivando la (7c) rispetto ad y_j otteniamo

$$(9) \quad G' \frac{\partial x_1}{\partial y_j} + G_j = 0 \quad (j = 1, \dots, n),$$

con

$$G' = \frac{\partial}{\partial x_1} G(x_1; y_1, \dots, y_n), \quad G_j = \frac{\partial}{\partial y_j} G(x_1; y_1, \dots, y_n).$$

Ora, in forza della (1), le derivate $\partial x_i / \partial y_k$, che sono gli elementi della matrice inversa alla matrice unimodulare $(\partial p_i / \partial x_k)$, risultano dei polinomi nelle x :

$$(10) \quad \frac{\partial x_i}{\partial y_k} = q_{ik}(x) \quad (i, k = 1, \dots, n; q_{ik}(x) \in K[x_1, \dots, x_n]).$$

(2) Ciò è conseguenza del teorema fondamentale della teoria delle trasformazioni; ved. il mio lavoro: *Idealtheoretische Grundlegung der algebraischen Geometrie*, «Math. Ann.», 115, 333-358 (1938). Tutti i polinomi $\varphi(y)$ di $K[y_1, \dots, y_n]$ per cui $\varphi(p)$ è contenuto nell'ideale \mathfrak{a}_x di $K[x_1, \dots, x_n]$, generato dal polinomio $\psi(p)$, costituiscono un ideale \mathfrak{a}_y in $K[y_1, \dots, y_n]$, il quale tenuto conto della (1), ha lo stesso rango di \mathfrak{a}_x , cioè rango 1. Quindi \mathfrak{a}_y è un ideale principale, generato da un solo polinomio, che - a meno di un inessenziale fattore costante - non può che essere $\psi(y)$.

Se riuscissimo a trovare valori numerici $x_i = \xi_i, y_j = \eta_j$ ($j = 1, \dots, n$) tali che risulti

$$(11) \quad G(\xi_i; \eta_1, \dots, \eta_n) = G'(\xi_i; \eta_1, \dots, \eta_n) = 0,$$

mentre valga almeno una delle disuguaglianze

$$G_j(\xi_i; \eta_1, \dots, \eta_n) \neq 0,$$

si giungerebbe ad una contraddizione alla (9), in quanto le derivate (10), espresse da polinomi, assumono valori finiti per valori $x_i = \xi_i$ finiti. E si noti che, per assicurare che questi ultimi siano tutti finiti, basta supporre i valori η_j tali che riesca:

$$(12) \quad \psi_2(\eta) \psi_3(\eta) \cdots \psi_n(\eta) \neq 0,$$

dove $\psi_k(y)$ sono i polinomi che appaiono nelle (8).

In generale, un siffatto punto $\{\xi_i; \eta_1, \dots, \eta_n\}$ esiste, perché la varietà irriducibile V_n , definita dalla (7 c), viene tagliata dalla forma polare $G' = 0$, fuori dei punti singolari, anche in punti non singolari, nei quali appunto una almeno delle derivate G_j riesce non nulla. Non si può tuttavia escludere *a priori* che, in casi speciali, tutti i punti comuni a $G = 0$ e $G' = 0$ risultino singolari per la V_n . In tale caso, però, basta — come vedremo — introdurre una trasformazione lineare delle variabili x_i, y_1, \dots, y_n per portare la varietà V_n in posizione generale rispetto agli assi coordinati e ridurci alle condizioni volute. Mutiamo infatti le x, y nelle x', y' , assumendo:

$$(13) \quad x_i = x'_i, \quad y_j = \lambda_j x'_1 + y'_j \quad (j = 1, \dots, n);$$

allora risulta:

$$(14) \quad \frac{\partial x'_i}{\partial y'_j} = \frac{\partial x_i}{\partial y'_j} = \sum_k \frac{\partial x_i}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial y'_j} = \frac{\partial x_i}{\partial y_j} = q_{ij}(x).$$

L'equazione della V_n si trasforma così nella

$$(15) \quad G(x_i; y_1, \dots, y_n) = G(x'_i; \lambda_1 x'_1 + y'_1, \dots, \lambda_n x'_n + y'_n) = \\ = G^*(x'_i; y'_1, \dots, y'_n) = 0;$$

e, con abbreviazioni, analoghe a quelle usate nella (9), si ha

$$(16) \quad G^* \frac{\partial x'_i}{\partial y'_j} + G_j^* = 0 \quad (j = 1, \dots, n).$$

Ora, dato che i punti singolari della varietà irriducibile V_n formano al più una sottovarietà di dimensione $n - 1$, e lo stesso vale per i punti che annullano i polinomi $\psi_k(y)$, possiamo affermare che esiste un punto $\{\xi_i; \eta_1, \dots, \eta_n\}$ non singolare della V_n , per cui almeno una delle derivate G_j riesca non nulla e che soddisfi alle (12); ne discende che anche i corrispondenti valori ξ_k ($k = 2, \dots, n$), calcolati mediante le (8), sono finiti. Possiamo allora deter-

minare i coefficienti λ_j in guisa che, per $x_i = \xi_i$, $y_i = \eta_j$, risulti:

$$G^{*'} = \frac{\partial G^*}{\partial x_i'} = \frac{\partial G}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial G}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial x_i'} = G' + \sum_j \lambda_j G_j = 0,$$

mentre invece per ipotesi le derivate

$$G_j^* = \frac{\partial G^*}{\partial y_j'} = \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial y_j'} + \sum_k \frac{\partial G}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial y_j'} = G_j$$

non sono tutte nulle. Tale risultato contraddice la (16), tenendo conto che le derivate (14) sono tutte finite.

Dunque la seconda alternativa concernente la (5) non può di fatto aver luogo, onde discende il teorema enunciato.

Chimica. — *Termoluminescenza di carbonati e solfati di calcio naturali e artificiali* — *Composizione spettrale dei picchi* (*). Nota (**) di CARLO BETTINALI, GASTONE FERRARESSO e GIUSEPPE STAMPACCHIA, presentata dal Socio V. CAGLIOTI.

Nella presente Nota preliminare riportiamo i dati da noi ottenuti nello studio delle componenti spettrali dei picchi di termoluminescenza di alcuni calcari ed anidriti e dei corrispondenti composti preparati in laboratorio con varie modalità e con reagenti diversi.

Il fenomeno della termoluminescenza eccitata da irradiazione viene impiegato per lo studio di composti inorganici e di correlazioni stratigrafiche [1, 2, 3, 4].

Tuttavia non sempre le glow curves che si ottengono coi vari materiali sono sufficienti per caratterizzarli con sicurezza.

Ci è sembrato opportuno indagare se la distribuzione spettrale della luce emessa dai singoli picchi potesse fornire elementi atti per la caratterizzazione. Tale possibilità era giustificata dalla recente osservazione che i picchi di termoluminescenza degli alogenuri alcalini hanno ciascuno una distribuzione spettrale propria [5, 6, 7, 8, 9].

Lo studio della distribuzione spettrale dei picchi di termoluminescenza è stato fatto da vari autori mediante l'uso di filtri ottici [1, 2] o mediante l'esplorazione dello spettro di termoluminescenza dei singoli picchi con un monocromatore [3, 4]. Tuttavia quest'ultimo metodo richiede una emissione luminosa abbastanza intensa, mentre in genere i materiali naturali presentano termoluminescenza piuttosto debole.

Le nostre misure sono state pertanto effettuate interponendo filtri ottici in una convenzionale apparecchiatura per la registrazione delle glow curves e rilevando le glow curves ripetutamente nelle stesse condizioni sperimentali per ciascun filtro.

L'area della glow curve così ottenuta, corretta tenendo conto della trasmissione del filtro, rappresenta la quantità di luce emessa; essa può anche essere dedotta dall'altezza del picco che, come è noto, a velocità di riscaldamento costante è proporzionale all'area.

Nella figura 1 sono riportate le glow curve di due calcari sedimentari ottenute senza filtro e con filtro da 465 m μ .

Come si vede, le curve mostrano una notevole differenza. Infatti la interposizione del filtro cambia la forma della glow curve e precisamente il rapporto

(*) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N. presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Roma.

(**) Pervenuta all'Accademia il 2 settembre 1961.

di intensità dei picchi in modo diverso nei due materiali, che altrimenti presenterebbero glow curves molto simili.

Nella figura 2 sono riportate le componenti spettrali del picco ottenuto da un fosforo $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ confrontate con quelle trovate da Watanabe [10] (fig. 2₁ 2₂), da alcuni solfati di calcio anidri ottenuti per calcinazione di gessi a varie temperature (fig. 2₃ 2₄ 2₅ 2₆), da alcune anidriti naturali (2₇ 2₈) e da alcuni calcari di diversa origine (2₉ 2₁₀ 2₁₁ 2₁₂ 2₁₃).

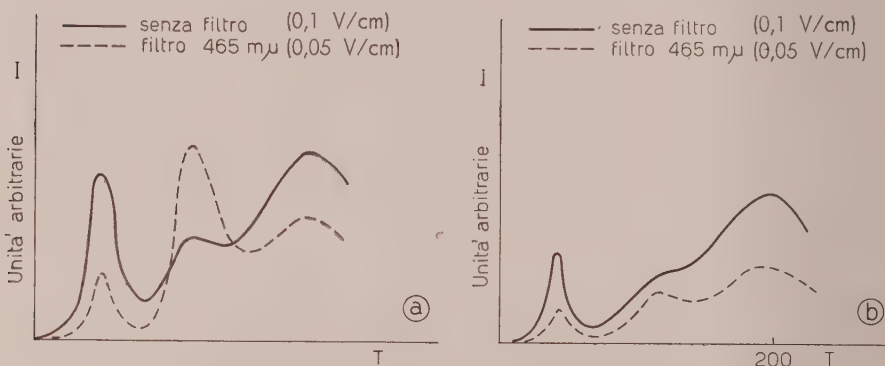


Fig. 1.

a) Calcare Sedimentario
(M. Pizzuto). Irradiato.

b) Calcare Sedimentario
(M. Defensa). Irradiato

Le figure 2₁ e 2₂ mostrano che il metodo da noi impiegato fornisce risultati confrontabili con quelli ottenuti con l'uso del monocromatore [10].

Le figure successive mostrano chiaramente che la composizione spettrale dei vari picchi è diversa e che i materiali naturali presentano distribuzione spettrale notevolmente differente a seconda dell'origine. Ciò si verifica anche quando la forma delle glow curves ottenute senza filtro è somigliante.

Come si vede dalla figura 2 anche nei prodotti naturali da noi studiati i picchi di termoluminescenza di uno stesso materiale mostrano in genere distribuzione spettrale caratteristica.

I corrispondenti composti preparati in laboratorio (solfato di calcio anidro e carbonato di calcio) mostrano distribuzione spettrale diversa a seconda dei reagenti impiegati nella preparazione e a seconda dei trattamenti termici subiti (fig. 2₃ 2₄ 2₅ 2₆).

Poiché le intensità luminose dei vari materiali presentano ordini di grandezza molto diversi, riportiamo nella Tabella I i dati numerici che consentono il confronto dei differenti materiali.

Da quanto esposto risulta pertanto possibile rilevare dall'esame delle componenti spettrali dei picchi di termoluminescenza elementi atti a differenziare materiali appartenenti a serie geologiche diverse.

Abbiamo in corso ulteriori esperienze, sia su composti chimici, al fine di chiarire le relazioni fra struttura del solido, attivatore presente e distribuzione

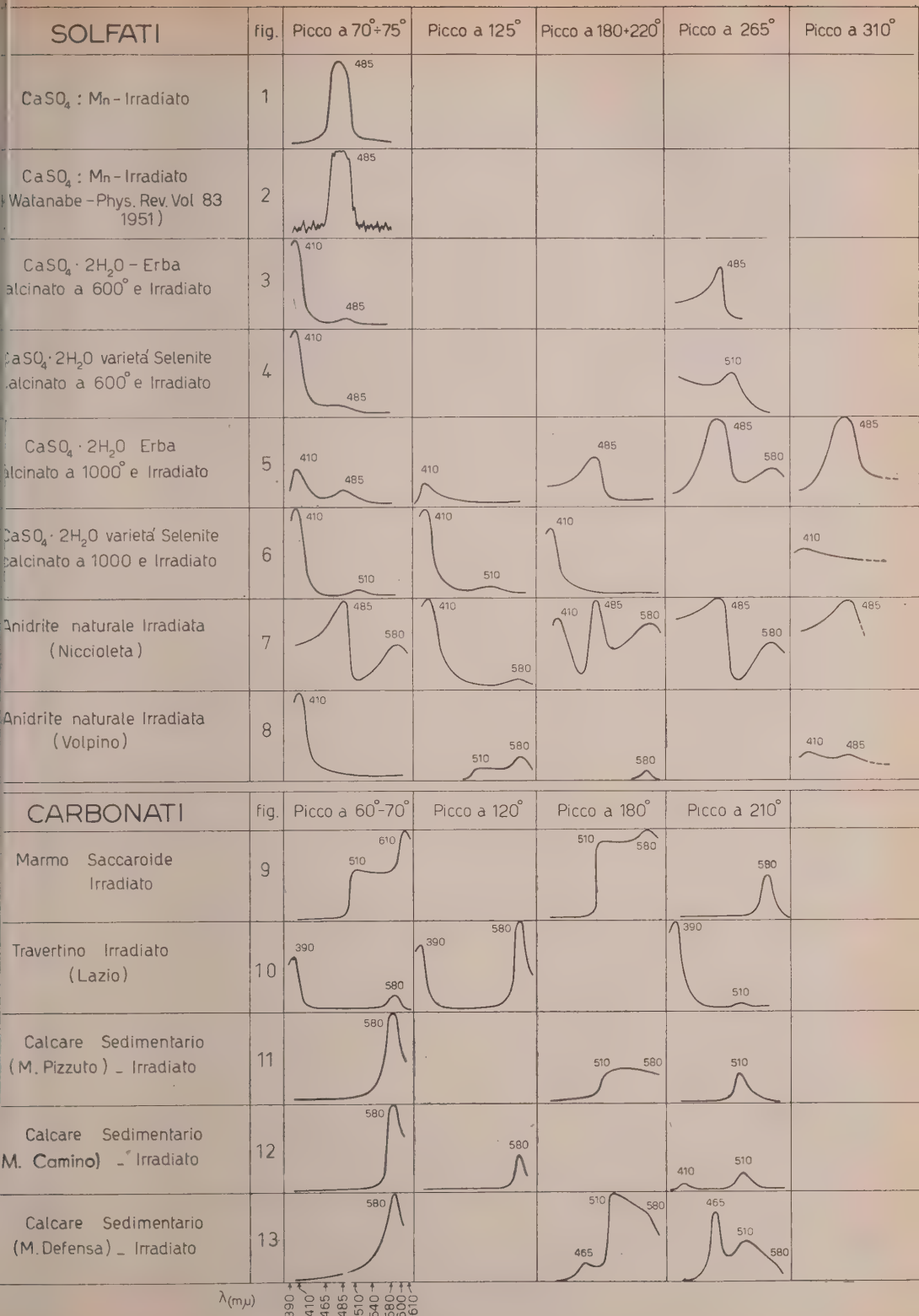


Fig. 2.

spetturale dei singoli picchi di termoluminescenza, sia su serie geologiche calcaree e solfatiche onde verificare la possibilità di applicare praticamente il metodo da noi suggerito.

TABELLA I.

Materiale	Picco a 70°-75°		Picco a 125°		Picco a 180°-220°		Picco a 265°		Picco a 310°	
Solfati	λ m μ	In- ten- sità	λ m μ	In- ten- sità	λ m μ	In- ten- sità	λ m μ	In- ten- sità	λ m μ	In- ten- sità
CaSO ₄ :Mn	485	4250								
CaSO ₄ ·2 H ₂ O (Erba) calci- nata a 600°	410 485	300 45							485	20
CaSO ₄ ·2 H ₂ O-var. Selenite calcinata a 600°	410 510	33 7							410 510	9 14
CaSO ₄ ·2 H ₂ O (Erba) calci- nato a 1000°	410 485	6 4	410 485	5 2	485	9	485 580	23 9	485	30
CaSO ₄ ·2 H ₂ O-var. Selenite calcinata a 1000°	410 510	47 7	410 510	47 5	410	28			410	9
Anidrite naturale (Niccio- leta)	485 580	19 8	410 580	23 4	410 485 580	18 25 15	485 580	94 57	485	35
Anidrite naturale (Volpino)	410	400	510 580	3 8	580	3			410 485	9 6
Carbonati	Picco a 60°-70°		Picco a 120°		Picco a 180°		Picco a 210°			
Marmo saccaroide	510 610	2780 6660			510 580	2370 2650	580	530		
Travertino	390 580	49 38	390 580	77 163			390 510	83 9		
Calcare sedimentario (M. Pizzuto)	580	899			* 510 580	150 155	510	87		
Calcare sedimentario (M. Camino)	580	1550	580	449			410 510	11 36		
Calcare sedimentario (M. Defensa)	580	398			465 510	20 37	465 510	49 33		

* Da 510 a 580 m μ le intensità sono quasi costanti.

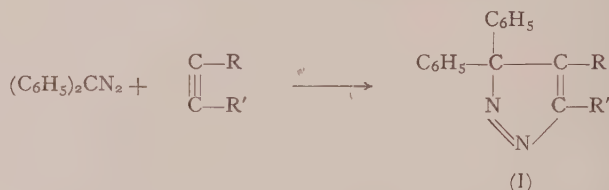
Ringraziamo il prof. V. Caglioti per i consigli ed i suggerimenti dati nell'impostazione ed esecuzione del presente lavoro.

LETTERATURA.

- [1] G. BONFIGLIOLI, P. BROVETTO, C. CORTESE, « Phys. Rev. », *114*, 4, 956-960 (1959).
- [2] A. HALPERIN, A. A. BRANER, E. ALEXANDER, « Phys. Rev. », *108*, 4, 928 (1957).
- [3] A. HALPERIN, N. KRISTIANPOLLER, « J. Opt. Soc. Am. », *48*, 12, 996 (1958).
- [4] A. HALPERIN, N. KRISTIANPOLLER, A. BEN-ZVI, « Phys. Rev. », *116*, 5, 1081 (1959).
- [5] L. E. MOORE, « J. Phys. Chem. », *61*, 636, 9 (1957).
- [6] D. F. SAUNDERS, « Bull. Am. Petroleum Geologists », *37*, I, 114-124 (1953).
- [7] J. M. PARKS, Jr., « Bull. Am. Ass. Petroleum Geologists », *37*, I, 125-142 (1953).
- [8] R. E. BERGSTROM, « Bull. Am. Ass. Petroleum Geologists », *40*, 5, 918-942 (1956).
- [9] C. W. PITRAT, « Bull. Am. Ass. Petroleum Geologists », *40*, 5, 943-952 (1956).
- [10] K. WATANABE, « Phys. Rev. », *83*, 4, 785-792 (1951).

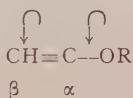
Chimica organica. — *Sintesi eterocicliche con etossiacetilene.* — Parte II. *Etossiacetilene e difenildiazometano* (*). Nota (**) di PAOLO GRÜNANGER e PAOLA VITA-FINZI, presentata dal Socio A. QUILICO.

Proseguendo nelle nostre ricerche⁽¹⁾ sulle condensazioni tra alcossi-acetileni e sistemi capaci di addizionarsi in 1-3 per dare nuclei eterociclici, abbiamo fermato la nostra attenzione sul difenildiazometano, che reagisce, com'è noto, con i tripli legami per dare le pirazolenine (I)⁽²⁾:



Il meccanismo di tale reazione e delle interessanti trasposizioni a cui le pirazolenine danno luogo è stato recentemente studiato da R. Hüttel e collab.⁽³⁾, che hanno messo in rilievo come la direzione dell'addizione dipenda dalla natura dei due radicali R e R', ottenendosi normalmente uno solo dei due isomeri previsti dalla teoria.

È ben nota altresì la proprietà degli eteri acetilenici di prestarsi tanto ad attacchi elettrofili sull'atomo di carbonio in β quanto ad attacchi nucleofili sull'atomo di carbonio in α ⁽⁴⁾:



Buona parte delle reazioni di condensazione del difenildiazometano viene interpretata come un attacco nucleofilo dell'atomo di C negativo (struttura

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano, Centro di Chimica Industriale del C.N.R.

(**) Pervenuta all'Accademia il 5 ottobre 1961.

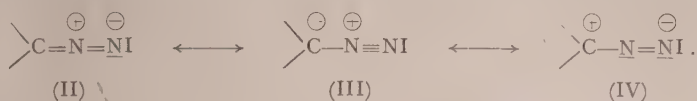
(1) P. GRÜNANGER, « Rend. Accad. Lincei » [8], 24, 163 (1958); P. GRÜNANGER e M. R. LANGELLA, « Gazz. chim. it. », 89, 1784 (1959); P. GRÜNANGER, P. VITA-FINZI e E. FABBRI, « Gazz. chim. it. », 90, 413 (1960).

(2) V. VAN ALPHEN, « Rec. trav. chim. », 62, 485 (1943); W. KIRMSE e L. HORNER, « Ann. », 614, 1 (1958); R. HÜTTEL, J. RIEDL, H. MARTIN e K. FRANKE, « Ber. », 93, 1425 (1960).

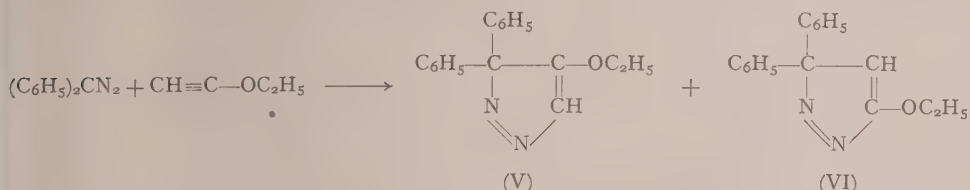
(3) R. HÜTTEL, K. FRANKE, H. MARTIN e J. RIEDL, « Ber. », 93, 1433 (1960).

(4) V. F. ARENS, *Ethynyl Ethers and thioethers as synthetic intermediates*, in *Advances in organic chemistry*, vol. II, p. 117 (1960).

III) ⁽⁵⁾, per quanto non si possa escludere a priori che in particolari condizioni ambientali la struttura (IV) venga a giocare un ruolo preponderante:

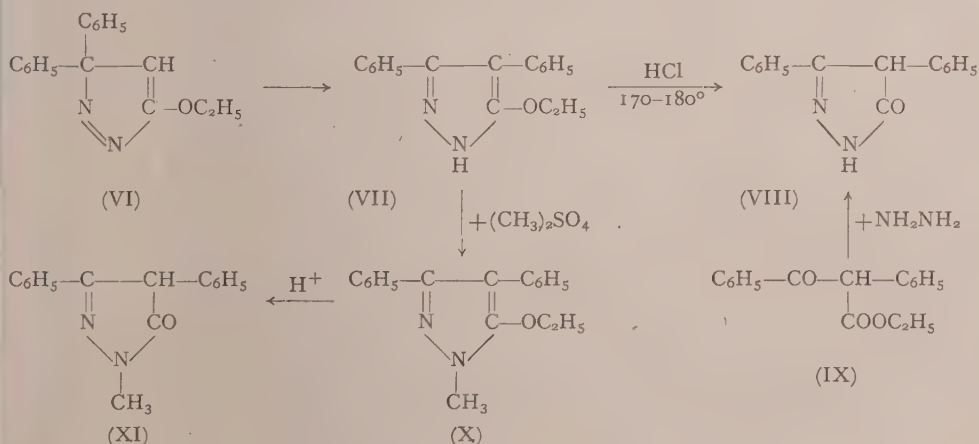


Era quindi difficile prevedere quale dei due isomeri previsti dalla teoria (V) e (VI) dovesse formarsi, facendo reagire il difenildiazometano sull'etossiacetilene; in realtà, tenendo la miscela equimolecolare dei due reagenti per 14 giorni in poco etere a temperatura ambiente abbiamo ottenuto una miscela di tre prodotti, che si possono separare per cromatografia su colonna.



Uno dei prodotti, a p.f. 165°, è stato facilmente identificato come *benzofenonazina*, normale prodotto di decomposizione del difenildiazometano.

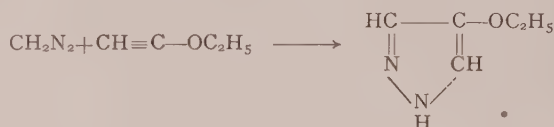
Gli altri due prodotti, rispettivamente a p.f. 114–115° (resa 41 %) e a p.f. 123–124° (resa 30 %), sono due isomeri e si differenziano per il loro comportamento rispetto alla KOH metilalcolica e agli acidi. Il primo infatti si traspone facilmente, sia in ambiente basico che in ambiente acido che per pirolisi, in un prodotto a p.f. 157–158°, a cui si deve assegnare la struttura (VII) di *3,4-difenil-5-etossi-pirazolo*; esso infatti fornisce un metil-derivato all'N (X) e si idrolizza in condizioni più drastiche con HCl a *3,4-difenil-5-pirazolone* (VIII), la cui struttura venne dimostrata per sintesi da benzoilfenilacetato di etile (IX) e idrazina:



(5) R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM e H. WAGENHOFER, « Ang. Chem. », 73, 170 (1961).

Al prodotto p.f. 114-115° deve quindi corrispondere la struttura (VI); la sua facile trasposizione a (VII) è una proprietà caratteristica delle pirazolenine non sostituite in 4⁽³⁾. Sul prodotto p.f. 123-124°, a cui potrebbe verosimilmente competere la struttura isomera (V), ci riserviamo di riferire prossimamente.

Si può peraltro fin d'ora concludere che il prodotto principale ottenuto dalla condensazione non è quello che ci si aspetterebbe a priori dalle proprietà nucleofile del difenildiazometano e dalla direzione della polarizzazione del triplo legame nonché dal confronto con l'andamento della reazione con il diazometano, pure esso considerato un reattivo nucleofilo, e che ha dato il 4-etossipirazolo⁽⁶⁾:



D'altra parte già nella condensazione con le nitroolefine i diazoalifatici bi-sostituiti si erano addizionati nella direzione opposta che non il diazometano e l'estere diazoacetico⁽⁷⁾.

COMPOSTO	In EtOH		In EtOH/ HCl N		In EtOH/ NaOH N	
	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$
3,3-difenil-5-etossipirazolo (VI)	242,5 (297)	3,52 3,17	(229) 263	4,22 4,02	247 (297)	3,64 3,43
3,4-difenil-5-etossipirazolo (VII)	238 264,5	4,21 4,09	231 265	4,26 4,12	(237,5) 258	3,67 3,50
3,4-difenil-5-pirazolone (VIII)	238 263,5	4,11 4,00	226 (255)	4,31 4,08	253,5 (295)	4,11 3,85
1-metil-3,4-difenil-5-etossipirazolo (X) .	244,5 (266)	4,14 4,04	243 (266)	4,19 4,07	243 (265)	4,16 4,05
1-metil-3,4-difenil-5-pirazolone (XI) . .	244,5 (262,5)	4,14 4,06	(234) (263)	4,21 4,07	265,5 (298)	4,27 4,11

Le cifre tra parentesi si riferiscono a flessi.

Gli *spettri U. V.* dei derivati pirazolici e pirazolonici ottenuti, i cui dati caratteristici sono riportati nella tabella seguente, corrispondono abbastanza

(6) S. H. GROEN e J. F. ARENS, « Rec. trav. chim. », 80, 879 (1961).

(7) W. E. PARHAM, C. SERRES e P. R. O'CONNOR, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 588, (1958); W. E. PARHAM, H. G. BRAXTON e P. R. O'CONNOR, « J. org. Chem. », 26, 1805 (1961).

bene a quanto finora noto in letteratura ⁽⁸⁾. Le curve degli etossiderivati sono molto simili a quelle dei relativi pirazoloni; l'ambiente acido provoca uno spostamento ipsocromo e un effetto ipercromico più o meno forti, e quello alcalino invece un effetto batocromo specialmente sensibile nei pirazoloni.

PARTE SPERIMENTALE (*).

Azione del difenildiazometano sull'etossiacetilene. — Una soluzione di g 12,4 di difenildiazometano preparato di fresco ⁽⁹⁾ e g 13,5 di etossiacetilene ⁽¹⁰⁾ in 10 cm³ di etere assoluto viene lasciata al buio a 20° per 14 giorni. Alla fine la miscela si è praticamente scolorata del tutto, mentre si è formato un abbondante precipitato. Filtrando e lavando con poco esano freddo, si ottengono g 12,88 di un prodotto p.f. 78–130°, che viene disciolto in una miscela esano-benzene e versato in una colonna cromatografica contenente g 200 di allumina neutra (attività 2). Eluendo nell'ordine con esano, benzene ed etere dietilico e controllando le frazioni mediante la cromatografia in strato sottile (secondo Stahl), si possono separare successivamente tre prodotti:

1° g 0,58 di un prodotto che cristallizza da acido acetico glaciale in aghetti p.f. 165°, che per analisi, spettro I.R. e punto di funzione in miscela con il prodotto preparato direttamente dal difenildiazometano, si rivelano benzofenonazina;

2° g 6,61 (resa 41 % del teorico rispetto al difenildiazometano) di un prodotto che cristallizza da metanolo o da esano in lunghi aghi soffici incolori p.f. 114–115°. All'analisi:

	trov. %:	N	10,62
per C ₁₇ H ₁₆ ON ₂	calc.		10,60

Spettro I.R. (in nujol): bande principali a 1634 (—N=N— coniugato: cfr. ⁽¹¹⁾), 1227, 1189, 1030, 762, 701 cm⁻¹;

(8) Sugli spettri U. V. di alcossipirazoli e di 5-pirazoloni, cfr. D. BIGUARD e P. GRAMATIKAKIS, «Bull. soc. chim.», 8, 246 (1941); P. E. GAGNON, J. L. BOIVIN, P. A. BOIVIN e R. N. JONES, «Can. J. Chem.», 29, 182 (1951); F. KORTE e K. STÖRIKO, «Ber.», 94, 1956 (1961); N. P. BOGUNETS e V. I. BLIZNYUKOV, «Chem. Abstr.», 55, 15466 (1961); sugli spettri U. V. di pirazoli e fenilpirazoli cfr. soprattutto D. DAL MONTE, A. MANGINI e R. PASSERINI, «Gazz. chim. it.», 86, 797 (1956).

(*) I p.f. non sono corretti. Gli spettri I.R. sono stati registrati su uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. Infracord 137 e gli spettri U.V. su uno spettrofotometro Beckmann mod. DK-2. Le microanalisi C, H e N sono state eseguite dal sig. Fiorenzo Folcia, che qui ringraziamo.

(9) «Org. Synth.», 24, 53 (1944).

(10) J. F. ARENS, J. VEGTER e T. DE BOER, «Rec. trav. chim.», 77, 753 (1958).

(11) K. HEYNS e A. HEINS, «Ang. Chem.», 73, 64 (1961).

3° g 4,91 (resa 30 %) di un prodotto che cristallizza da esano o da metanolo in prismetti duri incolori p.f. 123-124°. All'analisi:

	trov. %:	C	77,50;	H	6,06;	N	10,62;
per $C_{17}H_{16}ON_2$	calc.	77,25		6,10		10,60	

Spettro I.R. (in nujol): bande principali a 1600, 1580, 1493, 1311, 1050, 1034, 865, 787, 772, 755, 702 cm^{-1} .

Il prodotto rimane inalterato per trattamento anche prolungato con KOH metilalcoolica all'ebollizione, mentre con acido acetico o HCl caldi non dà un prodotto ben definito.

Facendo reagire etossiacetilene e difenildiazometano a caldo in soluzione benzenica, la miscela si scolora dopo circa 4 giorni, e la separazione cromatografica fornisce, accanto ai tre prodotti suddetti nei medesimi rapporti, piccole quantità del prodotto p.f. 157-158°, ottenuto come sotto descritto per trasposizione del prodotto p.f. 114-115°, e di un prodotto p.f. 145-146° non ulteriormente esaminato.

Trasposizione del prodotto p.f. 114-115°: 3,4-difenil-5-etossi-pirazolo (VII). - Il prodotto p.f. 114-115° si isomerizza con rese pressoché quantitative per ebollizione con HCl conc. (20 minuti) o per riscaldamento a 100° in acido acetico glaciale (3 ore); le rese sono meno buone quando si fa bollire la soluzione metanolica con KOH metilalcoolica (20 ore), e sono piuttosto basse per pirolisi termica a 140-160° (6 ore); in tutti i casi per diluizione con acqua, filtrazione e purificazione adeguata, si ottiene un prodotto che cristallizza da esano, in cui è poco solubile anche a caldo, in prismetti incolori p.f. 157-158°, facilmente solubili in alcool, benzene, acetone, insolubili in acqua. All'analisi:

	trov. %:	C	77,26	H	5,97	N	10,68
per $C_{17}H_{16}ON_2$	calc.	77,25		6,10		10,60	

Spettro I.R. (in nujol): bande principali a 3289, 1504, 1294, 1050, 769, 699 cm^{-1} .

3,4-difenil-5-pirazolone (VIII). - a) 500 mg di 3,4-difenil-5-etossi-pirazolo, ottenuto come sopra descritto, vengono tenuti con 10 cm^3 di HCl conc. e 4 cm^3 di etanolo in un tubo Carius per 1 ora a 175-180°. Per diluizione con acqua si hanno 420 mg di un prodotto che viene purificato per dissoluzione in NaOH al 2 % (si estrae con etere scarso prodotto inalterato) e riprecipitazione con acidi. Viene ricristallizzato da etanolo diluito in aghi incolori p.f. 234-235°, che in soluzione alcoolica danno colorazione rossa con $FeCl_3$. All'analisi:

	trov. %:	N	11,67
per $C_{15}H_{12}ON_2$	calc.	11,86	

Spettro I.R. (in nujol): bande principali a 3597, 3236, ca. 2600 (larga) 1610, 1513, 1019, 760, 694 cm^{-1} ;

b) G 1,0 di benzoilfenilacetato d'etile ⁽¹²⁾ vengono fatti reagire con g 0,4 di idrato d'idrazina in soluzione acetica. Dopo 2 giorni si filtrano g 1,18 di prodotto incolore p.f. 228–231°, che per ricristallizzazione da etanolo fornisce aghi p.f. 234–235°, del tutto identici, per spettri I.R. e U.V. e punto di fusione in miscela al prodotto ottenuto per la via sopra descritta.

1-metil-3,4-difenil-5-etossi-pirazolo (X). – Ad una soluzione di g 0,63 di prodotto p.f. 157–158° in 60 cm³ di acetone si aggiungono cm³ 30 di NaOH 0,1 N e si riscalda a 40°. Si aggiungono allora 1,0 cm³ di (CH₃)₂SO₄ in soluzione acetonica, quindi si fanno sgocciolare, agitando bene, altri 160 cm³ di NaOH 0,1 N. Dopo aver agitato ancora per 1 ora a 40° e lasciato a sé per una notte, si filtrano g 0,41 di aghi incolori soffici p.f. 89–90°, già puri. Il prodotto è facilmente solubile in alcool, esano, benzene, poco in acqua ed etere di petrolio, da cui si può ricristallizzare. All'analisi:

	trov. %:	N	9,98
per C ₁₈ H ₁₈ ON ₂	calc.		10,07

Nello spettro I.R. è scomparsa la banda a 3289 (>NH).

1-metil-3,4-difenil-5-pirazolone (XI). – Trattando 400 mg del prodotto p.f. 89–90° con HCl conc. in tubo Carius a 160–170°, si ottengono 350 mg di un prodotto brunastro poco solubile nei comuni solventi organici e in alcali acquosi freddi, facilmente solubile in alcali caldi. Per ricristallizzazione da butanolo o per sublimazione a 210–230° sotto alto vuoto si hanno aghi incolori p.f. 272–274°. All'analisi:

	trov. %:	N	11,27
per C ₁₆ H ₁₄ ON ₂	calc.		11,19

Lo spettro I.R. (in nujol) presenta la larga banda a 2600–2700 cm⁻¹, caratteristica dei pirazoloni ⁽¹³⁾.

(12) C. J. EBY e C. R. HAUSER, « J. Am. Soc. », 79, 723 (1957).

(13) R. HÜTTEL, E. WAGNER e B. SICKENBERGER, « Ann. », 607, 109 (1957); R. JANSSEN e H. RUYSSCHAERT, « Bull. soc. chim. belg. », 67, 270 (1958).

Geologia. — *Nuovi dati per la stratigrafia del «rosso ammonitico veronese»* (*). Nota (**) di CARLO STURANI, presentata dal Socio GB. DAL PIAZ.

Durante l'estate 1961 ebbi occasione di visitare numerose cave aperte nella formazione dei « calcari ammonitici rossi » dei Lessini veronesi e di raccogliervi alcune faune, principalmente ad Ammoniti, che ritengo opportuno segnalare in via preliminare, giacché esse permettono di datare la base di questa formazione con maggior precisione e sicurezza di quanto fosse possibile in passato.

Le faune in questione sono state raccolte da me personalmente o dai caveratori, ma sempre in mia presenza, nei primi 60-80 cm del «rosso ammonitico», immediatamente sopra agli ultimi banchi dei sottostanti calcari oolitici gialli a *Pentacrinus*.

Una di esse proviene dalla cava Magnavacca sul Monte Timarolo, ad Est di Grezzane (Foglio 49, Verona; Tavoleta IV SW, Grezzane), ed è caratterizzata dalle seguenti forme:

Phylloceras spp. plur.

Phylloceras kudernatschi (Hauer) (Baiociano - Callov.)

Calliphylloceras spp. plur.

Lytoceras eudesianum (d'Orb.) (Baiociano)

Strigoceras truellei (d'Orb.) (Baioc. sup.)

Lissoceras oolithicum (d'Orb.) (Baioc. sup.)

Oppelia subradiata (Sow.) (Baioc. sup.)

Oxycerites aspidoides (Oppel) (Baioc. sup. - Batoniano)

Teloceras sp. (Baioc. med. - sup.)

Cadomites delongchampsii (d'Orb.) (Baioc. sup. = Batoniano)

Cadomites rectelobatum (Hauer) (Baioc. sup. - Batoniano).

Cadomites daubenyi (Gemm.) (Bat. inf.)

Cadomites sp. (Baioc. sup. - Batoniano, Callov. inf.?)

Parkinsonia parkinsoni (Sow.) var.? (Baioc. sup. - Bat. inf.)

Dimorphinites aff. *dimorphum* (d'Orb.) (Baioc. sup.)

Bigotites? sp. (Baioc. sup.)

Leptosphinctes spp. plur. (Baioc. sup.)

Vermisphinctes aff. *martinsi* (d'Orb.) (Baioc. sup.)

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia dell'Università di Torino sotto gli auspici e con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1961.

oltre a *Lamellaptychus* sp., Belemniti, rari Gasteropodi (*Pleurotomaria*? sp.), Lamellibranchi, Brachiopodi (tra cui la *Rhynchonella* (s. l.) *brentoniaca* Oppel) e denti di Pesci (*Strophodus* sp.).

Una seconda fauna, sempre del medesimo livello, proviene dalla cava presso la Cascina Curto, a NE di Fosse (Foglio 48, Peschiera; Tavoletta I NE, Dolcè)⁽¹⁾ ed è composta da:

Phylloceras sp.

Phylloceras cf. *kudernatschi* (Hauer) (Baiociano – Callov.)

Calliphyllloceras sp.

Strigoceras truellei (d'Orb.) (Baioc. sup.)

Oxycerites sp. (Baioc. sup. – Callov.)

Cadomites cfr. *delongchampsii* (d'Orb.) (Baioc. sup. – Bat.)

Cadomites rectelobatum (Hauer) (Baioc. sup. – Bat.)

Leptosphinctes sp. (Baioc. sup.)

oltre a rare Belemniti, Gasteropodi, Lamellibranchi (tra cui un esemplare molto mal conservato di *Posidonia alpina* Gras), Brachiopodi (tra cui la *Rhynchonella* (s. l.) cfr. *defluxa* Oppel) e denti di *Strophodus*.

Dall'esame della distribuzione verticale delle singole specie (o dei generi; quando manchi una determinazione specifica precisa)⁽²⁾, entrambe queste faune paiono riferibili al Baiociano superiore; non si può per altro escludere che vi siano rappresentati anche i livelli inferiori del Batoniano, come sembrano indicare alcune specie. Lo stato di conservazione generalmente assai buono e la presenza di forme molto caratteristiche e facilmente riconoscibili, come lo *Strigoceras*, l'*Oppelia subradiata*, l'*Oxycerites*, i *Cadomites*, la *Parkinsonia parkinsoni*, il *Dimorphinites*, ecc., costituiscono una buona garanzia per l'attendibilità delle determinazioni, sia generiche che specifiche; poiché è noto che per il Giurese le Ammoniti sono senz'altro i migliori fossili con valore stratigrafico, ne segue che anche la datazione dovrebbe essere attendibile.

In base all'età di queste due faune si può dedurre che la formazione del « rosso ammonitico » dei Lessini veronesi arriva, almeno localmente, ad abbracciare, in basso, buona parte del Dogger, fino al Baiociano superiore compreso, vale a dire quei livelli che in altre zone del Veneto sono distinti per la loro facies diversa e sono conosciuti come « strati a *Posidonia alpina* ».

Questo del resto concorda con i risultati degli studi di A. Bittner (1878), il quale segnalò il rinvenimento di numerosi *Cadomites* aff. *delongchampsii* alla base del « rosso ammonitico » dei dintorni di Erbezzo e a Pernigotti, concludendo che « ... non puossi avere alcun dubbio che nei banchi infe-

(1) Questa località si trova a 9 km in linea d'aria dal Vaio Resentera, presso il Monte Pastello, da cui proviene la fauna batoniana descritta da G. DAL PIAZ (1912) (si veda appresso), e a meno di 2 km dal Cornomozzo, dove ricompaiono le facies coralligene del Vaio Resentera entro alla formazione dei calcari oolitici gialli, sotto al « rosso ammonitico » (cfr. NICOLIS, 1882 a, p. 52).

(2) Le distribuzioni verticali delle singole specie e dei generi sono state desunte essenzialmente dai due trattati del ROMAN (1938) e di ARKELL e coll. (1957).

riori del *calcare ammonitico rosso* dei dintorni di Erbezzo trovisi l'equivalente degli strati di Klaus, e ciò tanto più che in tutto l'alto territorio veronese non fu mai segnalata la esistenza degli strati di Klaus col carattere di rocce a Posidonie ».

Le affermazioni di Bittner sono state riprese anche da Parona e Nicolis (1885), i quali confermarono il rinvenimento del *Cadomites delongchampsii* nei pressi di Erbezzo, segnarono la presenza dello «*Stephanoceras*» (= *Bullatimorphites*) *bullatum* (d'Orb.) alla base del «rosso ammonitico» del Monte Timarolo e a Zulli-Broje presso Erbezzo (1885, p. 44), e riconobbero che «... nell'altipiano lessineo le assise inferiori dei cosiddetti calcari rossi ammonitiferi contengono avanzi organici che ne permettono il raccordamento con gli strati di Klaus. Nel Gruppo del Baldo invece, specialmente nella sua distesa occidentale, lungo la riva del Lago di Garda, gli strati equivalenti a quelli rossi, che nella regione lessinea contengono le forme di Klaus, stanno subito sotto ai calcari rossi ammonitici e al loro confronto presentano ben diverso l'abito litologico. In questo basso versante occidentale del Baldo, il menzionato piano di Klaus è marcatamente accertato pell'abbondanza del suo fossile caratteristico, *Posidonomya alpina*, Gras, che vi forma lumachella ».

Ed ecco, infine, come si esprime a proposito di questo problema Boden (1908, p. 186): «In generale il Giurese superiore sormonta direttamente i calcari a Crinoidi. Solamente al Monte Incisa ⁽³⁾ trovai un livello intermedio ben distinto. Lo scosceso versante occidentale del monte summentovato, press'a poco di fronte a Mazurega, risulta formato quasi interamente dai calcari a Crinoidi, che qui assumono la facies di calcari dolomitici cristallini e solamente verso l'alto passano ad ooliti. Sopra a queste ooliti poggia, con uno spessore assai ridotto, ... la lumachella a *Posidonomya alpina*, cui seguono i banchi nodulosi del Giurese superiore ... Gli strati a Posidonomie, finora sfuggiti all'osservazione, esistono dunque effettivamente anche in questa zona ». L'autore accenna quindi al rinvenimento, entro a questi livelli, di forme assai prossime, se non identiche, alla *Pygope bipartita*, descritta dal Parona su esemplari di Campoverve, ed aggiunge più avanti: «In alcuni punti nella regione rilevata » (la parte dei Lessini compresa tra Dolcè, Breonio, Negrar e St. Ambrogio di Valpolicella) «esiste alla base del Giurese superiore un calcare più compatto screziato di rosso del tutto simile a quello di Erbezzo in cui Bittner trovò uno *Stephanoceras* cf. *deslongchampsii*. Non è da escludere che anche in altre località la parte inferiore degli strati del Giurese superiore rappresenti l'orizzonte di Klaus, specialmente poiché lo stesso livello al Monte Incisa è effettivamente sviluppato nella facies di rocce a Posidonomie ».

L'equivalenza degli strati basali del «rosso ammonitico», da cui vengono le due faune segnalate, con gli «strati a *Posidonia alpina*» da un lato e con gli «strati di Klaus» dall'altro mi pare dimostrata dal fatto che numerose

(3) Località situata circa 4 km a sud del Vaio Resentera (si veda appresso).

specie caratteristiche di Ammoniti e di Brachiopodi sono comuni ai giacimenti di queste formazioni, come risulta dalla tabella allegata:

Klaus	Mitterwand	Brentonico	M. Timarolo	C. Curto	
+	+	+	+	+	<i>Phylloceras kudernatschi</i>
+	+	+	+		<i>Lytoceras eudesianum</i>
+	+	+	+		<i>Oppelia subradiata</i>
+	+	+	+	+	<i>Cadomites rectelobatum</i>
		+	+		<i>Dimorphinites</i> cfr. <i>dimorphum</i>
+	+	+	+		<i>Vermisphinctes</i> cfr. <i>martinsi</i>
		+	+		<i>Rhynchonella brentoniaca</i>
+	+			+	<i>Rhynchonella</i> cfr. <i>defluxa</i> .

Come è noto Benecke (1865) fu il primo a correlare gli «strati a *Posidonia alpina*» del Veneto con gli «strati di Klaus» extraalpini, riferendoli entrambi al Batoniano (1865, pp. 118-119).

Secondo Trauth (1922) l'età degli strati di Klaus va dal Baiociano superiore (z. a *parkinsoni*) fino al Calloviano basale (z. a *macrocephalus*). Per Arkell (1956) vi sarebbe rappresentato solo il Batoniano.

Sull'età degli «strati a *Posidonia alpina*» del Veneto abbiamo, tra gli altri, i lavori di Parona (1880, 1894, 1896); negli ultimi due l'A. arriva alla conclusione che le faune di Acque Fredde sul Garda, e di Camporovere nei Sette Comuni siano da riferire al Calloviano, benché egli accenni esplicitamente alla presenza di numerose forme indicanti un'età più antica. Nel recente trattato di Arkell (1956, pp. 175-176) le due faune ora ricordate vengono considerate entrambe caratteristiche del Baiociano superiore (z. a *subfurcatum*). Lo stesso Arkell (1956, p. 173) accenna alla possibilità che il Batoniano ed il Calloviano siano compresi nella parte superiore degli «strati a *Posidonia alpina*» delle Alpi Meridionali, benché «no ammonites belonging unequivocally to either stage seem to be authenticated».

G. Dal Piaz, nella sua classica monografia sulle Alpi Feltrine (1907, pp. 135-139), aveva già espresso la convinzione che gli «strati a *Posidonia alpina*» delle Alpi Meridionali avessero un'età più antica di quella (calloviana) loro attribuita da Parona.

Le incertezze nella datazione di faune giuresi del bacino mediterraneo, di cui abbiamo un esempio nei lavori di Parona prima citati, è comprensibile alla luce dei seguenti fatti:

1) nelle serie giuresi della Tetide sono frequentissimi i fenomeni di condensazione e di omissione (cfr. Arn. Heim, 1958); basti pensare alla serie dei Lessini veronesi, in cui tutti i piani del Giurese, dal Baiociano superiore al Titoniano, in facies di «calcari rossi ammonitici», oltrepassano raramente i 20-25 metri di potenza complessiva, e sono spesso più ridotti. Capita perciò

frequentemente di raccogliere nello stesso banco, magari su uno spessore di pochi decimetri, faune miste in cui sono rappresentate numerose zone ad Ammoniti (talora anche di due o più piani) senza che sia assolutamente possibile distinguerle; in casi simili, invece di attribuire al livello un'età comprensiva, un procedimento spesso usato da Parona e da altri consisteva nell'attribuire al livello l'età indicata dal maggior numero di specie, senza tener conto di quelle che davano indicazioni contrastanti, facendo insomma una specie di calcolo statistico;

2) in altri casi le incertezze possono essere dovute alla scarsità o alla mancanza di Ammoniti nelle faune esaminate; è noto (Arkell 1956, pp. 12-14) che gli altri gruppi di fossili danno spesso indicazioni cronologiche contrastanti e non sempre attendibili;

3) infine, in generale, si deve dare atto che le suddivisioni stratigrafiche del Giurese, l'esatta conoscenza del valore stratigrafico e della distribuzione verticale dei fossili-guida (in primo luogo le Ammoniti) e le correlazioni tra i vari bacini giuresi hanno ricevuto un assetto stabile e chiaro solo in questi ultimi decenni.

Se la scoperta di queste due nuove faune ad Ammoniti, particolarmente ricche di forme interessanti per il loro notevole valore stratigrafico, permette, da un lato, di esaminare la datazione dei livelli basali del « rosso ammonitico » dei Lessini veronesi sulla base di elementi più sicuri, dall'altro pone di riflesso il problema dell'età della sottostante formazione dei « calcari oolitici gialli ».

Alcuni Autori (Benecke 1865, Bittner 1878, Boden 1908, Vacek 1911) tendevano ad attribuirle essenzialmente al Baiociano inferiore (= Aaleniano *auct.*) e forse ancora al Toarciano nella sua parte più bassa (Vacek 1911, p. 36), basandosi: 1) sulla sua regolare sottoposizione agli « strati a *Posidonia alpina* » od ai loro equivalenti; 2) sulle strette affinità di facies che legano questa formazione ai sottostanti « calcari grigi » liassici, cui sfuma verso il basso in modo talora così graduale da rendere problematica una distinzione cartografica (Boden 1908, p. 185); 3) e principalmente sulla presenza; nella parte superiore di questa formazione, poco sotto agli « strati a *Posidonia alpina* » (Nicolis 1882 a, pp. 13, 17), della famosa « oolite del Capo San Vigilio », che contiene una ricchissima fauna di Ammoniti illustrata da Vacek, in cui sono rappresentate « *all the Bajocian zones from basal Sowerbyi (Discites Subzone) down to Opalinum, both inclusive, and also Pleydelliae of topmost Toarcian . . .* » (Arkell 1956, p. 176).

Altri, tra i quali va ricordato principalmente G. Dal Piaz, tendono viceversa a vedervi rappresentato tutto il Dogger, basandosi sull'età batoniana di alcune faune prive di Ammoniti: quella del Monte Zovo (G. Dal Piaz 1908; Vacek 1911, pp. 81-82) e quella del Vaio Resentera presso il Monte Pastello (G. Dal Piaz 1912), quest'ultima entro a facies coralligene, dolomitiche; nella parte alta della formazione. Questa seconda soluzione è stata adottata anche nei fogli 35 (Riva), 36 (Schio), 48 (Peschiera) e 49 (Verona) della Carta Geologica d'Italia al 100.000.

Senza entrare per ora nel merito della questione, ritengo che sarebbe utile una più fitta raccolta di dati ed il rilevamento dettagliato di serie stratigrafiche a breve distanza le une dalle altre, al fine di poter verificare l'esistenza di eventuali passaggi eteropici laterali tra le facies coralligene da cui provengono le faune studiate da G. Dal Piaz, da un lato, e gli «strati a *Posidonia alpina*» od i loro equivalenti, dall'altro, come dovrebbe necessariamente accadere se fossero anche in parte coevi, in modo da poter chiarire questi punti controversi, in vista soprattutto della nuova edizione della Carta Geologica d'Italia al 100.000, i cui rilevamenti in queste regioni sono già in corso.

Per quanto riguarda, infine, la descrizione dettagliata e l'illustrazione delle due faune di cui ho dato notizia, mi propongo di farlo al più presto in un secondo lavoro a carattere paleontologico.

BIBLIOGRAFIA.

- ALBERTINI G. (1947), *Sui brachiopodi di Val di Sogno nel Baldo occidentale e sul riferimento cronologico del loro giacimento*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Classe Sc. fis., mat., nat., ser. 8^a, 2, pp. 456-458 (1947).
- ARKELL W. J. (1956), *Jurassic Geology of the World*. Oliver e Boyd Ltd. ed., Londra, 1956; 806 pp., 102 ff. e 27 tab. n. t.; 46 tt.
- ARKELL W. J. e altri (1957), *Treatise on Invertebrate Paleontology. Part L. Cephalopoda Ammonoidea*, Geol. Soc. America e Univ. Kansas Press, 1957; pp. XXII + 490; 558 ff. n. t.
- BENECKE E. W. (1865), *Ueber Trias und Jura in den Süd Alpen*, «Benecke's Geogn. - Pal. Beitr.», 1, 1868 (1865); pp. 1-204; tt. I-II.
- BITTNER A. (1878), *Sulla geologia dei Tredici Comuni al Nord di Verona*. «Boll. R. Com. Geol. It.», 9, pp. 95-101 (1878).
- BODEN K. (1908), *Die geologische Verhältnisse der Veroneser Alpen zwischen der Etsch und dem Tale von Negrar*, «Beitr. Pal. Geol. Öst.-Ungar.», 21, pp. 179-210 (1908); ff. 1-17; t. 8; 1 carta geol. alla scala 1:37.500.
- CATULLO T. A. (1853), *Intorno ad una nuova classificazione delle calcarie rosse ammonitiche delle Alpi Venete*, «Mem. Ist. Veneto Sc., Lett., Arti», 5, 57 pp. (1853); 4 tt.
- CITÀ M. B. (1959), *Osservazioni stratigrafiche sul Lias del Monte Baldo*. «Riv. It. Pal. Strat.», 65; pp. 359-366 (1959); 1 f.n.t.
- COZZAGLIO A. (1933), *Fogli Peschiera e Mantova*. Note illustrative d. Carta Geol. Tre Venezie, Uff. Idr. R. Mag. Acque, Padova 1933; 130 pp.; 6 tt.
- DAL PIAZ G. (1907), *Le Alpi Feltrine*, «Mem. Ist. Veneto Sc., Lett., Arti», 27, 176 pp. (1907); 34 ff. n. t.; una tab., una carta geol. al 10.000 e una tav. di profili geol. al 25.000.
- DAL PIAZ G. (1908), *Sull'età degli strati coralligeni di Monte Zovo presso Mori nel Trentino*, «Rend. R. Acc. Lincei», ser. 5^a, 17 (1908).
- DAL PIAZ G. (1912), *Sulla fauna batoniana del Monte Pastello nel Veronese*. Mem. Ist. Geol. Univ. Padova, 1, 1912; pp. 215-266; 2 tt.
- FABIANI R. (1930), *Foglio «Verona»*. Note ill. Carta Geol. Tre Venezie, Uff. Idr. R. Mag. Acque, Padova 1939; 37 pp.; una tav. di profili.
- FABIANI R. e TREVISAN L. (1939), *Foglio «Schio»*. Note ill. Carta Geol. Tre Venezie; Ufficio Idr. R. Mag. Acque, Padova 1939; 88 pp.; una tav. di profili.
- HEIM ARN. (1958), *Oceanic sedimentation and submarine discontinuities*, «Ecl. Geol. Helvet.», 51, pp. 642-649 (1958); 3 ff. n. t.

- NICOLIS E. (1882 a), *Note illustrative alla Carta Geologica della Provincia di Verona*. H. F. Münster ed., Verona 1882; 140 pp.; 1 tab.
- NICOLIS E. (1882 b), *Sistema Liasico-Giurese della Provincia di Verona*. « Acc. Agr., Arti Comm. Verona », ser. 3^a, 58, 94 pp. (1882); 1 tab.
- NICOLIS E. e PARONA C. F. (1885), *Note stratigrafiche e paleontologiche sul Giura superiore della provincia di Verona*, « Boll. Soc. Geol. It. », 4, pp. 1-96 (1885); tt. 1-4.
- OPPEL A. (1863), *Über das Vorkommen von jurassischen Posidonomyen-Gesteinen in den Alpen*, « Zeitr. deutsch. geol. Gesell. », 1863, pp. 188-217; tt. 5-7.
- PARONA C. F. (1880), *I fossili degli strati a Posidonomya alpina di Camporovere nei Sette Comuni*, « Atti Soc. It. Sc. Nat. », 23, pp. 244-277 (1880); t. 5.
- PARONA C. F. (1894), *La fauna fossile (calloviana) di Acque Fredde sulla sponda veronese del Lago di Garda*, « Mem. Acc. Lincei », ser. 4^a, 7 (1894).
- PARONA C. F. (1896), *Nuove osservazioni sopra la fauna e l'età degli strati con Posidonomya alpina nei Sette Comuni*, « Pal. It. », I, 1896 (1895); pp. 1-42; tt. 1-2.
- PASA A. (1954), *Carsismo e idrografia carsica nel gruppo del Monte Baldo e nei Lessini veronesi*, C.N.R., Centro per la Geografia fisica, Bologna 1954; 50 pp.; 2 tt.
- ROMAN F. (1938), *Les Ammonites jurassiques et crétacées*. Masson e C.ie ed., Parigi 1938; 554 pp.; 496 ff. n. t.; 53 tt.
- TRAUTH F. (1922), *Über die Stellung der « pieninischen Klippenzone » und die Entwicklung des Jura in den niederösterreichischen Voralpen*. « Mitt. Geol. Gesell. », 14, 1922 (1921); pp. 105-265; tt. 3-4.
- VACEK M. (1911), *Erläuterungen zur Geologischen Karte der Osterr.-ungar. Monarchie. SW-Gruppe Nr. 96. Rovereto-Riva*. K. K. Geol. Reichs., Wien 1911; 100 pp.

Mineralogia. — *A proposito del nome del borato naturale* $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ di Larderello (*). Nota(**) di CURZIO CIPRIANI, presentata dal Socio G. CAROBBÌ.

In relazione alla Nota *Hoeferite e Nasinite: due nuovi borati fra i prodotti di Larderello*, pubblicata in due parti in questi « Rendiconti » nel gennaio e nel febbraio 1961, è stato osservato che è esistito per un certo periodo di tempo un minerale di nome hoeferite.

Infatti nel 1895 il Katzer, in un contributo alla conoscenza mineralogica della Boemia, considerò un termine « amorfo » del gruppo della nontronite come un nuovo minerale assegnandogli il nome *hoeferite* in onore del professor H. Hoefer di Leoben (Austria), vivente a quell'epoca come risulta da sue pubblicazioni sulle « Tschermak's mineralogische und petrographische Mitteilungen ».

Successivamente (1928) Larsen e Steiger dimostrarono che tutta una serie di minerali, fra cui la hoeferite del Katzer, dovevano essere discreditati in quanto dovevano essere considerati semplici varietà di nontronite.

Come minerale discreditato la hoeferite del Katzer è riportata in tutte le edizioni delle *Mineralogische Tabellen* dello Strunz, mentre non compare ovviamente nel *Dana's System of Mineralogy* in quanto la VI edizione è del 1892 e per l'attuale VII edizione non è ancora stato pubblicato il volume relativo ai silicati.

Da quanto sopra risulta evidente che il nome hoeferite era stato dato nel 1895 in onore di una persona omonima, ma ben distinta dal chimico Uberto Francesco Hoefer, direttore delle spezierie del Granduca di Toscana nel 1777, al quale invece era stato dedicato il nuovo borato da me studiato.

Pur essendo la precedente hoeferite discreditata da più di trenta anni, allo scopo di evitare possibili confusioni ritengo sia preferibile sostituire per il borato $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al precedente nome proposto di hoeferite il nuovo nome di *Biringuccite*.

Si è voluto in tal modo onorare la memoria del metallurgista ed alchimista senese Vannoccio Biringuccio (1480-1539) che nella sua opera *De la Pirotechnia*, pubblicata postuma nel 1540 a Venezia, illustrò alcuni metodi di riconoscimento di minerali e di identificazione di giacimenti divenendo così un precursore della moderna mineralogia applicata.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze. Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R.

(**) Pervenuta all'Accademia il 9 settembre 1961.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] CIPRIANI C., *Hoferite e Nasinite: due nuovi borati fra i prodotti di Larderello*, Parte II, questi « Rendiconti », s. VIII, 30, 235 (1961).
- [2] CIPRIANI C. e VANNUCCINI P., *Hoferite e Nasinite: due nuovi borati fra i prodotti di Larderello*, Parte I, questi « Rendiconti », s. VIII, 30, 74 (1961).
- [3] ERD R. C., Comunicazione personale.
- [4] KATZER F., XXXIV. *Beiträge zur Mineralogie Böhmens*, « Tsch. Min. Petr. Mit. », 14, 483 (1895).
- [5] LARSEN E. S. and STEIGER G., *Dehydration and optical studies of alumogen, nontronite and griffithite*, « Am. J. Sci. », 215, 1 (1928).

Virologia. — *Su alcune esperienze per la coltivazione del virus aftoso su cellule in sospensione*^(*). Nota^(**) di VITTORIO MAZZARACCHIO, ZEFFIRINO ORFEI, GIANFRANCO TIECCO e ANGELANTONIO D'AMORE, presentata dal Socio D. MAROTTA.

Le esperienze sono state eseguite in tanks sperimentali di vetro della capacità di 1.000 cm³ ed in fermentatori in acciaio inossidabile della capacità di 10 l. usando cellule ottenute direttamente da reni bovini mediante tripsinizzazione. Il terreno usato è stato quello di Hanks con e senza idrolisato di lattalbumina (5 %), contenente il 10 % di siero di vitello. Il rapporto tra il volume della fase gassosa e quello della fase liquida all'interno del tank da 1.000 cm³ è stato di 1 a 3, mentre quello dei fermentatori di 1 a 5. L'inoculum virale è stato approssivamente di 1 DCT₅₀ ogni 2.000 o 4.000 cellule. Il virus usato è stato quello aftoso tipo «C». Sono state fatte prove immettendo aria e CO₂ al 5 %. Altre senza alcuna immissione di CO₂. La pressione di CO₂ è variata da 0,1 atmosfera per le esperienze effettuate sui tanks da 1.000 cm³ e 0,5, 0,2 atmosfere sui fermentatori da 10 l. La velocità per mantenere in agitazione la sospensione cellulare è stata di 90 giri per i tanks da 1.000 cm³ e di 200 per i fermentatori da 10 l.

Nei tanks sperimentali si sono ottenuti, in 24° ora, dei titoli infettanti di 10⁻⁶, 10^{-6,1/0,1} cm³; nei fermentatori da 10 l. si sono raggiunti titoli di 10⁻³, 10^{-4/0,1} cm³ in poco meno di 30 ore (vedi Tabella).

La risposta delle cellule ospiti all'infezione è caratterizzata dalla morte delle cellule che in genere non vengono lisate. Perciò il numero totale di esse non presenta una diminuzione statisticamente significativa. Le cellule morte vengono evidenziate con la colorazione al tripan-blue.

CONCLUSIONI. — Dalle prove fino ad ora condotte è possibile dedurre che il miglior sviluppo del virus aftoso si è ottenuto alla 24° ora in tanks sperimentali da 1.000 cm³ contenenti 4×10^6 cellule/cm³ di terreno, con un'immissione di aria e CO₂ al 5 % alla pressione di 0,1 atmosfera e con un rapporto tra la fase gassosa e la fase liquida di 1 a 3.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Superiore di Sanità — Laboratori di Veterinaria — Roma.

(**) Pervenuta all'Accademia il 2 settembre 1961.

TABELLA.
Sviluppo del virus aftoso su cellule in sospensione.

Prove n.	N. cellule per cm ³ di terreno	Aerazione	Velocità/ Pressione	Titolo virus nelle diverse ore di sviluppo DCT ₅₀ /0,1 cm ³							Titolo virus iniziale DCT/0,1 cm ³
				0	6	12	18	24	30	48	
(1) 1	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	90 0,1 atm.	—	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ^{-4,1}	10 ⁻⁵	10 ^{-4,5}	—	10 ^{-5,2}
(1) 2	2 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	90 0,1 atm.	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ^{-2,5}	10 ⁻⁴	10 ^{-5,2}	10 ^{-4,2}	—	10 ^{-6,2}
(1) 3	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	90 0,1 atm.	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ^{-2,1}	10 ^{-4,5}	10 ^{-6,1}	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ^{-6,2}
(1) 4	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	90 0,1 atm.	10 ⁻¹	—	10 ^{-3,1}	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ^{-4,2}	—	10 ^{-6,2}
(1) 5	2 × 10 ⁶	—	90 —	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ^{-2,5}	10 ^{-4,5}	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻¹	10 ⁻⁵
(1) 6	2 × 10 ⁶	—	90 —	—	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ^{-4,5}	10 ^{-4,5}	10 ^{-3,5}	—	10 ⁻⁵
(2) 7	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	200 0,5 atm.	—	—	—	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ^{-2,2}	—	10 ^{-6,1}
(2) 8	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	200 0,5 atm.	10 ⁻²	—	—	10 ^{-3,2}	10 ⁻⁴	10 ^{-3,2}	—	10 ^{-6,1}
(2) 9	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	200 0,2 atm.	—	—	—	—	10 ⁻²	10 ^{-1,5}	—	10 ^{-5,5}
(2) 10	4 × 10 ⁶	—	200 —	—	—	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ^{-1,5}	—	—	10 ^{-5,5}
(2) 11	4 × 10 ⁶	aria 95% CO ₂ 5%	200 0,2 atm.	—	—	—	—	10 ⁻³	10 ^{-2,5}	—	10 ⁻⁶
(2) 12	4 × 10 ⁶	—	200 —	—	—	10 ⁻²	—	10 ^{-2,5}	10 ^{-2,5}	—	10 ⁻⁶

(1) Tank da 1.000 cm³.

(2) Fermentatore da 10 l.

Fisiologia (Chimica biologica). — *Acido N-Acetil-l-aspartico nel tessuto nervoso. Separazione ed identificazione mediante cromatografia su carta e sua determinazione quantitativa* (*). Nota(**) di ALFREDO CURATOLO, presentata dal Corrisp. G. AMANTEA.

Con un metodo cromatografico su carta, recentemente messo a punto e descritto in una Nota a parte [1], abbiamo intrapreso l'analisi degli acidi dicarbossilici non aminici presenti nei diversi tessuti animali.

Sino dalle prime osservazioni, tra i diversi tessuti esplorati, quello cerebrale in modo particolare ha suscitato il nostro interesse, sia per il più caratteristico e costante aspetto dei cromatogrammi rilevati, sia per il contenuto in quantità notevole di un acido, alla cui identificazione è dedicata la presente Nota.

La fig. 1 riproduce due cromatogrammi in doppia direzione, con solvente alcalino ed acido rispettivamente, ottenuti uno da una miscela standard di acidi organici e l'altro da filtrato apteico di cervello di *colombo*, dopo purificazione e concentrazione come descritto nella già citata Nota di tecnica, alla quale rimandiamo per ogni dettaglio.

Il cromatogramma rilevato dal tessuto cerebrale, oltre alle macchie 2, 4, 5 e 7, corrispondenti rispettivamente agli acidi *malico*, *lattico*, *succinico* e *fumarico*, presenta una intensa ed ampia macchia α , la quale reagisce come acido al trattamento con gli indicatori e la cui ubicazione nel cromatogramma corrisponde abbastanza a quella che nei cromatogrammi standard (macchia n. 3) viene assunta dall'acido α -chetoglutarico.

Per questo motivo le nostre prime prove furono dirette ad accertarne il comportamento di fronte alla 2-4-di-nitrofenilidrazina.

Avendo queste prove rivelato che l'acido in esame non è affatto un cheoacido, l'acido α -chetoglutarico fu messo fuori discussione.

Inoltre, dai cromatogrammi rivelati con *ninidrina*, il nostro acido ignoto non reagì come aminoacido ed altrettanto negativamente si comportò con i reagenti per gli alogenuri, i solfati ed i fosfati sia organici che inorganici.

PREPARAZIONE DELL'ACIDO IGNOTO MEDIANTE CROMATOGRAPHIA DI ARRICCHIMENTO SU CARTA. — A questo punto si rese necessaria la preparazione di

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Roma, diretto da G. Martino.

(**) Pervenuta all'Accademia il 22 giugno 1961.

una certa quantità della sostanza in esame per le ulteriori prove di identificazione.

Osservando il cromatogramma riprodotto nella fig. 1 B, si può rilevare che nella direzione del solvente acido, la macchia non identificata risulta bene separata e non affiancata da altre macchie. Ciò rappresenta una condizione particolarmente favorevole per una separazione cromatografica a sviluppo unidirezionale e quindi anche per l'isolamento e la preparazione della sostanza mediante cromatografia di arricchimento su carta.

A tale fine, prelevati i cervelli da 15 ratti sacrificati per decapitazione, se ne preparò un filtrato aproteico con il metodo dell'*ac. perclorico*: 32 g di

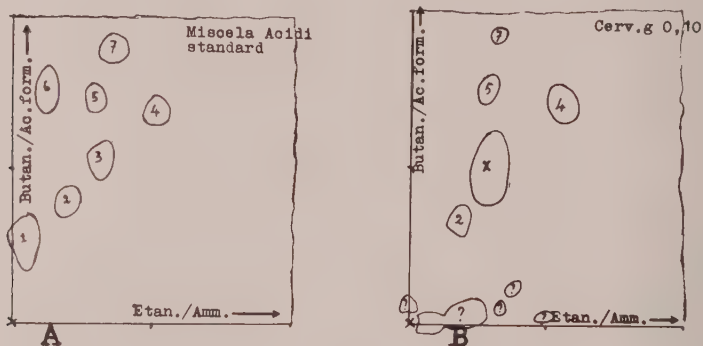


Fig. 1. - Cromatogrammi in doppia direzione rispettivamente ottenuti (A) da una miscela standar di acidi organici e (B) da filtrato aproteico di cervello di colombo, purificato e concentrato: (1) acido cidrico, (2) malico, (3) α -chetoglutarico, (4) lattico, (5) succinico, (6) aconitico e (7) fumarico.

sostanza cerebrale furono omogenizzati con 32 ml di ac. perclorico 2/3 N e l'omogenato centrifugato per 15 m' a 5000 giri. 30 ml di ac. perclorico 1/3 N, in 3 aliquote, si utilizzarono per 3 successivi lavaggi dei residui dell'omogenizzatore e del primo centrifugato. I liquidi di ciascun lavaggio, dopo centrifugazione, erano riuniti a quello ricavato dalla prima centrifugazione.

Il liquido così ottenuto venne neutralizzato a pH 7 circa (controllato su cartina all'*indicatore universale*) con KOH 30%. In tal modo l'eccesso di ac. perclorico precipita come clorato. La precipitazione fu completata con un'ora di permanenza in ghiacciaia, quando il precipitato apparve così ben sedimentato da potere essere facilmente eliminato per decantazione.

Il liquido deproteinizzato poteva essere ulteriormente purificato su resina basica, come nella tecnica già citata, ma avendo precedentemente accertato che l'acido in esame non subisce perdite apprezzabili durante la desalficazione per elettrodialisi, abbiamo preferito quest'ultimo metodo con notevole risparmio di tempo.

Il liquido desalificato venne quindi concentrato fino a secco mediante distillazione sotto pressione ridotta a 40-45°C ed il residuo, ripreso con 6 ml di acqua, fu utilizzato per la cromatografia di arricchimento.

Si controllò in primo luogo la migrazione e la buona risoluzione dello acido in esame su striscie di carta Watman N. 1 di cm 2 × 40. Su ciascuna striscia si applicarono 5 µl del residuo e si attuò la cromatografia ascendente con solvente acido (Butanolo, ac. formico, acqua: 800, 200, 100) lasciando sviluppare sino a 20-30 cm di migrazione del fronte. Dopo evaporazione del solvente le striscie vennero spruzzate con indicatore al *metil-rosso* (0,05 % in etanolo previamente alcalinizzato a pH 8), con il quale le macchie di

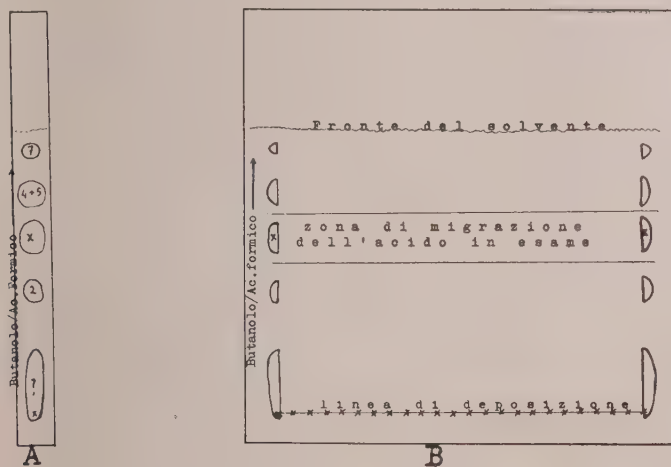


Fig. 2 - Cromatografia ascendente (A) su striscia per la separazione dell'acido in esame (macchia x) e su foglio cm 40 × 40 per l'arricchimento e la preparazione della sostanza da identificare come descritto nel testo.

acido, in rosso, spiccano sul fondo giallo. Accertata così la buona risoluzione dell'acido in esame (fig. 2 A) si passò a realizzare la cromatografia di arricchimento nel modo seguente.

Su ciascuno di 10 fogli di carta Watman N. 1 di cm 40 × 40 (fig. 2 B), lungo una linea decorrente a 3 cm dal margine inferiore, in punti tra loro distanziati di cm 1,5 furono deposte 24 aliquote da 25 µl del residuo ottenuto nel modo che abbiamo descritto più sopra.

In due grandi vasche di vetro, i 10 fogli vennero disposti per la cromatografia ascendente con solvente acido (Butanolo/ac. formico).

Lo sviluppo cromatografico venne protratto per circa 5 ore, sufficienti per una migrazione del fronte di circa 30 cm dalla linea di deposizione.

I cromatogrammi vennero quindi estratti dalle vasche e lasciati ad evaporare per circa 24 ore in ambiente ben ventilato.

Alla fine, spruzzando con rivelatore solo gli estremi più laterali di ogni cromatogramma, vi si individuava la zona di migrazione dell'acido in esame e questa veniva ritagliata via come esemplificato nella fig. 2 B. Le strisce risultanti erano quindi eluite con *Etanolo* 80% e gli eluati riuniti e portati a secco per distillazione sotto pressione ridotta.

Se ne ottenne un residuo (mg 23,2), di aspetto gelatinoso molto tenace, limpido, leggermente giallino e solubilissimo in acqua. Questo venne ripreso in 1 ml. di acqua ed utilizzata per altre prove di identificazione.

Mediante la reazione di conversione ad *idrosamato* [2] venne in primo luogo riconosciuto come *acido carbossilico* e con la reazione del *resorcinolo* [2] poté essere caratterizzato come *acido dicarbossilico* (fluorescenza verde-smeraldo).

Una aliquota (ml 0,25) venne sottoposta ad idrolisi acida a 100°C per 1 ora con 2 ml HCl 4N e l'idrolisato evaporato a secco su b.m. bollente e sotto aspirazione. In tal modo l'eccesso di HCl era distillato via insieme alla acqua.

Il residuo secco dell'idrolisato, ripreso con 0,5 ml di acqua, venne ricromatografato con solvente acido (10-20 μ l per cromatogramma). Dai cromatogrammi ottenuti, mentre la macchia dell'acido originario risultò quasi totalmente scomparso, ne emerse un'altra con R_f molto più basso, reagente debolmente come acido agli indicatori, ma reagente intensamente con la *ninidrina* (colorazione blu) e pertanto rivelandosi come un *aminoacido* che, agli ulteriori controlli cromatografici, risultò costituito da *acido aspartico*.

Questi risultati furono risolutivi per l'identificazione dell'acido in esame, come quello stesso che Tallan e coll. avevano isolato qualche anno prima [3] e successivamente identificato come *acido N-acetil-aspartico* [4] e determinato quantitativamente in diverse specie animali ed in diversi segmenti del sistema nervoso [5].

Per ulteriore controllo abbiamo intrapreso la sintesi dell'acido *N-acetil-l-aspartico*, a partire dall'acido l-aspartico e dall'*anidride acetica*, nel modo descritto da Barker [6].

L'acido acetilaspartico di sintesi, cromatografato su carta con diversi solventi, dimostrò caratteristiche di migrazione e di reattività del tutto identiche a quelle del composto naturale.

DISTRIBUZIONE E DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELL'ACIDO N-ACETIL-ASPARTICO NEI TESSUTI. - Ancor prima dell'identificazione dell'acido in oggetto, avevamo avuto modo di accertare che esso si trova in quantità cospicua nel cervello di numerose specie animali: oltre che nel *ratto*, lo abbiamo trovato nel *gatto*, *cane* e *cavallo*. Anche in frammenti di encefalo *umano*, prelevato nel corso di interventi chirurgici, l'acido acetil-aspartico venne largamente reperito, sia nella corteccia cerebrale che nel cervelletto. Tra gli uccelli abbiamo esplorato il *pollo* ed il *colombo*, nel cui encefalo ne abbiamo trovato quantità ancora più rilevanti che nei mammiferi.

All'infuori del cervello, in nessuno degli altri organi esplorati (cuore, muscolo scheletrico, fegato, testicolo, rene e milza) ed in nessuna delle specie esaminate, ci è occorso di metterne in evidenza in quantità apprezzabile.

Recentemente abbiamo felicemente risolto anche il problema della determinazione quantitativa dell'acido, direttamente dalla macchia cromatografica, determinandolo dopo idrolisi come acido aspartico, con il metodo di Rosen [7] opportunamente adattato.

Senza dilungarci a riferire tutti i tentativi non coronati da successo, ci limitiamo a descrivere brevemente il metodo che alla fine abbiamo deciso di adottare.

Per quanto riguarda la cromatografia, nel modo che abbiamo già descritto, lo sviluppo in una sola direzione con solvente acido è sufficiente per l'isolamento dell'*acido acetilaspartico* e se gli altri acidi non interessano, la cromatografia in doppia direzione può essere evitata.

Individuata la macchia cromatografica mediante spruzzamento del cromatogramma con *metil-rosso*, questa viene immediatamente marcata a matita e poi ritagliata. Da un cromatogramma in bianco, sottoposto agli stessi trattamenti del cromatogramma in esame, si ritaglia un frammento esattamente uguale a quello con la macchia dell'acido in esame.

In ciascuna di due provette marcate a 10 ml si mettono i due frammenti, rispettivamente quello con la macchia e quello in bianco, convenientemente spezzettati in più piccoli frammenti, tali da adagiarsi facilmente al fondo della rispettiva provetta.

In ogni provetta si lascia cadere 0,5 ml di NaOH 6 N in modo che i pezzettini di carta vi rimangano tutti bene immersi. Le provette sono allora trasferite in bagno ad acqua bollente per 30 m'. Durante questo tempo si attua l'*idrolisi*, nonché la rimozione di NH_3 eventualmente presente nella carta. Per questo motivo abbiamo preferito l'idrolisi alcalina a quella acida, che senza complicanti accorgimenti darebbe un valore del bianco intollerabilmente alto [8-11].

Dopo l'idrolisi alcalina, la miscela viene prima grossolanamente neutralizzata con 0,5 ml HCl 6 N e poi se ne corregge il pH a 5-5,2 con NaOH, o HCl 0,1 N.

Per il resto si procede come nel metodo già citato di Rosen, salvo che il diluente finale viene aggiunto, invece che nella quantità fissa di 5 ml, nella quantità richiesta per un volume finale di 10 ml.

Seguendo questo metodo, nell'encefalo di vari mammiferi (ratto, cane e cavallo), si sono trovate quantità di *acido acetilaspartico*, oscillanti tra 80-120 mg per 100 g di tessuto fresco, mentre non se ne sono rivelate quantità apprezzabili nell'encefalo di rana.

Abbiamo tuttavia in corso determinazioni quantitative più differenziate, sulle quali riferiremo in successive Note.

COMMENTO E CONCLUSIONI. - Quando alcuni anni orsono abbiamo intrapreso a studiare la possibilità di utilizzare la cromatografia su carta per l'analisi degli acidi organici non aminici dei tessuti, ci eravamo proposti di realizzare una tecnica sufficientemente rapida e semplice da consentire indagini sistematiche sul comportamento dei diversi acidi del cosiddetto *ciclo degli acidi dicarbossilici* in varie condizioni fisiologiche e sperimentali.

Fu nel corso di quei tentativi, che all'analisi del tessuto cerebrale ci siamo imbattuti nella macchia cromatografica che ora abbiamo identificato e che per la sua costante, cospicua e specifica presenza nei cromatogrammi rilevati da tessuto nervoso, ci indusse ad accantonare lo studio degli altri acidi dicarbossilici ed a dedicare tutto il nostro lavoro alla preparazione ed identificazione di questo acido che ritenemmo del tutto nuovo alla conoscenza dei biochimici.

Fu solo dopo averlo identificato come *amino-coniugato dell'acido aspartico* che ci potemmo rendere conto che esso era lo stesso acido che poco prima Tallan, Moore e Stein - anch'essi nel corso di ricerche rivolte a tutt'altro obiettivo e con differente tecnica - avevano isolato ed identificato come già ricordato.

Va tuttavia rilevato che per quanto ci risulta, noi per primi abbiamo realizzato un *metodo cromatografico su carta*, che consente la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa dell'*acido N-acetil-aspartico* dai tessuti, anche a partire da pochi centigrammi di materiale biologico.

Il metodo si presta assai bene per indagini sistematiche, potendosi agevolmente portare avanti contemporaneamente 10-15 determinazioni alla volta. Noi lo stiamo ora perfezionando e semplificando ulteriormente e lo descriveremo quanto prima in ogni suo dettaglio.

Intanto lo stiamo applicando per studiare l'esatta distribuzione nel tessuto nervoso e nelle varie specie, e per accertarne il ruolo sul metabolismo e sulle funzioni del sistema nervoso.

Siamo certi che il presente lavoro potrà contribuire in modo consistente alla evoluzione di un problema che allo stato attuale si può considerare appena enunciato.

Il problema generale delle *acetilazioni* deve essere certo in giuoco nella biosintesi e nella utilizzazione dell'*acido acetilaspartico*, ma quale sarà il significato di una sua così elevata concentrazione soltanto nel tessuto nervoso e nelle specie nelle quali più evoluta appare l'organizzazione del sistema nervoso?

Il quesito, indubbiamente del più alto interesse, merita il più tenace ed impegnativo lavoro di ricerca. Ad esso contiamo di assicurare la nostra attiva partecipazione con ulteriori contributi.

Desideriamo rivolgere il più vivo ringraziamento al prof. Felice Visalli, della Clinica Chirurgica dell'Università di Roma, che ci ha fornito diversi campioni di cervello umano, prelevati nel corso di interventi chirurgici.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. CURATOLO, *Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non aminici dei tessuti*, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXXI, fasc. 1-2, pp. 68-71 (1961).
- [2] F. FEIGL, *Spot tests*, 2 vol. Elsevier; Amsterdam 1956.
- [3] H. H. TALLAN, S. MOORE e W. H. STEIN, « J. Biol. Chem. », 211, 927 (1954).
- [4] H. H. TALLAN, S. MOORE e W. H. STEIN, « J. Biol. Chem. », 219, 257 (1956).
- [5] H. H. TALLAN, « J. biol. Chem. », 224, 41 (1957).
- [6] C. C. BARKER, « J. Chem. Soc. », 543 (1953).
- [7] H. ROSEN, « Arch. Bioch. Biophysics », 67, 10 (1957).
- [8] R. A. BOISSONNAS, « Helv. Chim. Acta », 33, 1975 (1950).
- [9] L. FOWDEN e J. PENNEY, « Nature », 165, 846 (1950).
- [10] L. FOWDEN, « Bioch. J. » 48, 327 (1951).
- [11] L. NOVELLIE, « Nature », 166, 1000 (1950).

Biologia. — *Risultati di esperimenti di trapianto nella regione posteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo*^(*). Nota^(**) di ELVEZIO GHIRARDELLI, presentata dal Socio U. D'ANCONA.

In una comunicazione precedente (Ghirardelli⁽¹⁾) ho descritto i risultati di esperienze di trapianto, nella regione anteriore del mesoderma genitale presuntivo, di tasselli prelevati dalla porzione caudale del mesoderma genitale stesso, in embrioni di *Bufo bufo*. La presenza nella regione anteriore di un tratto caudale del mesoderma genitale, contrariamente a quello che si poteva pensare, non ha né turbato né tanto meno invertito l'abituale gradiente cefalocaudale di affollamento degli elementi germinali che, in stadi precoci di sviluppo, migrano nella cresta genitale (Vannini^(2,3)). Infatti, nella sede del trapianto, il gradiente si instaura in maniera del tutto normale, spesso anzi con maggiore abbondanza di cellule germinali, tanto che l'organo di Bidder e la gonade possono risultare ancora più voluminosi che non di consueto. Pur rimanendo ancora oscure le cause di questo fenomeno, sembrò logico concludere che la ineguale ripartizione degli elementi germinali, più numerosi nel tratto anteriore (bidderiano), meno numerosi in quello posteriore (sede della gonade propriamente detta), non dipendesse in alcun modo da eventuali azioni esercitate dal mesoderma genitale, in quanto in esso, ai suoi vari livelli, non è precocemente determinato un diverso destino morfogenetico. Si ritenne più probabile invece che, fin dall'inizio, sia insita negli elementi germinali la tendenza a distribuirsi in maggior numero nella parte cefalica della cresta genitale e che ciò induca tale regione a determinarsi in un organo di Bidder, senza nessuna dipendenza dalla sede di origine del tratto di mesoderma genitale interessato.

Questo per quanto riguarda i tasselli di mesoderma genitale presuntivo della parte caudale della cresta genitale, trapiantati nella regione cefalica della cresta stessa. Restava però da controllare quali risultati si ottengono trapiantando in sede posteriore tasselli prelevati dalla regione anteriore, in corrispondenza della quale, in condizioni normali, si sviluppa un organo di Bidder. Per questo scopo sono stati trapiantati, omoplasticamente, nella

(*) Istituto di Zoologia della Università di Bologna diretto dal prof. E. Vannini. Indagine eseguita con un contributo del C.N.R.

(**) Pervenuta all'Accademia l'11 settembre 1961.

(1) E. GHIRARDELLI, *Alcuni risultati di esperimenti di asportazione e di trapianto nella regione genitale di embrioni di Bufo bufo*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », vol. XXX (2), pp. 284-291 (1961).

(2) E. VANNINI, *Morfogenesi delle gonadi nei girini degli Anfibi ed azioni sperimentali degli ormoni steroidi*, in: *Problemi di sviluppo*, Ambrosiana, Milano, pp. 129-157 (1954).

(3) E. VANNINI, *Impostazione di nuove ricerche sullo sviluppo degli organi di Bidder e delle gonadi in girini di Bufo*, « Boll. Zool. », XXIII (2), pp. 525-533 (1956).

parte caudale del territorio genitale, tasselli prelevati dalla parte anteriore di un altro embrione. Le operazioni sono sempre state fatte prima che nel territorio interessato cominciasse la migrazione delle cellule germinali primordiali e cioè in uno stadio di sviluppo di poco successivo a quello di bottone

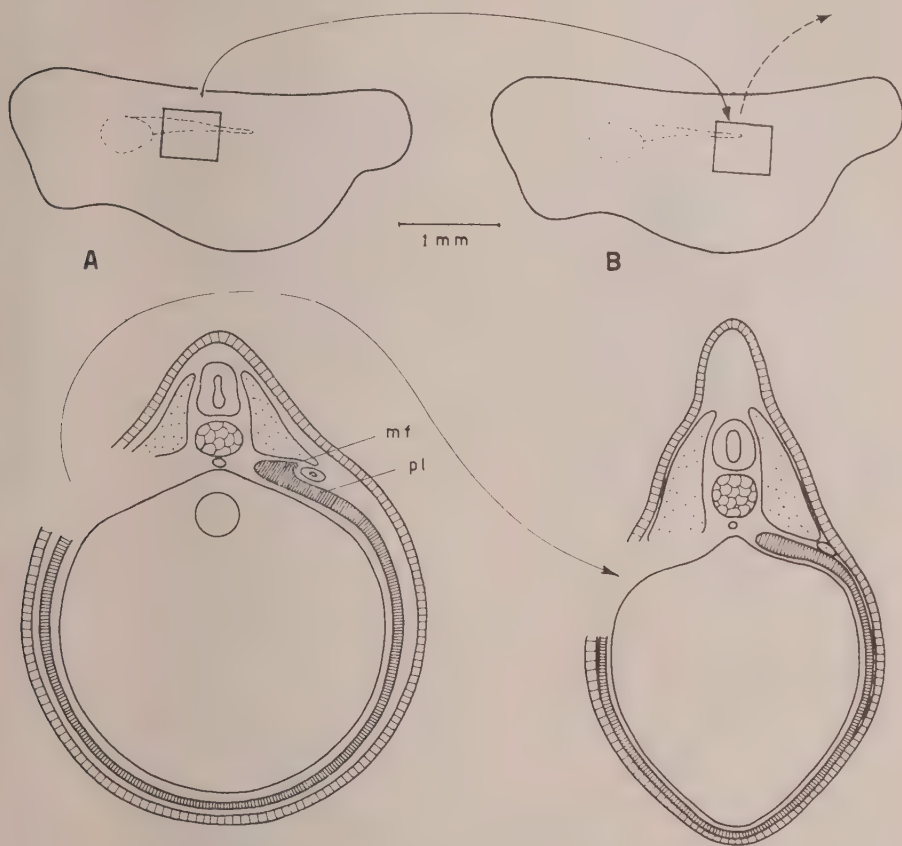


Fig. 1. - Schema delle operazioni.

In *A* è indicata la regione dalla quale è stato prelevato il tassello cefalico, in *B* la sede in cui è stato trapiantato. La freccia a tratti indica la semplice ablazione del tassello, quella continua il trapianto. *mf*, mesoderma mesonefrogeno; lateralmente a questo, sezione trasversale del dotto di Wolff; *pl*, piastra laterale.

caudale (stadi III_2 - III_4 delle tavole di Cambar e Gipouloux, corrispondenti allo stadio 17 delle tavole di Rossi).

Come appare evidente dalla fig. 1, i tasselli venivano tolti dietro l'abbozzo del pronefro del quale avevano circa le stesse dimensioni e interessavano almeno tre somiti. Il loro spessore era tale da consentire l'amputazione del dotto di Wolff, di mesoderma mesonefrogeno (mesomero) e di un tratto dorsomediale della piastra laterale (ipomero). Questi tasselli venivano trapiantati verso l'estremità caudale, nella regione corrispondente al tratto

posteriore del dotto di Wolff, dopo che dalla sede interessata era stato tolto un tassello delle stesse dimensioni, ma che ovviamente comprendeva parti di mesoderma meno differenziate di quelle trapiantate.

Le operazioni sono state fatte sempre sul lato sinistro del corpo degli embrioni; in questo modo il fianco destro poteva servire di controllo; il normale sviluppo del fianco destro è stato a sua volta controllato su girini non operati.

I risultati di queste esperienze completano ed in parte anche modificano le conclusioni alle quali ero giunto nel precedente lavoro ⁽¹⁾, poiché dimostrano che le potenzialità della regione anteriore del mesoderma genitale sembra siano alquanto differenti da quelle della regione posteriore.

In attesa di una completa elaborazione dei dati ricavati da tutte le operazioni fatte, descriverò uno dei casi più dimostrativi.

Si tratta di un esemplare operato allo stadio III₃ e fissato il trentanovesimo giorno dopo l'intervento, quando era quasi completamente metamorfosato. Come spesso ho osservato in questo tipo di operazioni, sul lato operato vi erano due zampe posteriori, una di queste simile ad un arto anteriore normale (fig. 2). Senza entrare nella discussione sulle cause che inducono la formazione di un arto soprannumerario, è tuttavia evidente che la sua presenza è un indice sicuro dell'avvenuto attecchimento del tassello anteriore nella regione posteriore del corpo.



Fig. 2. - Giovane esemplare di *Bufo bufo*; descrizione nel testo.

A sinistra è ben evidente l'arto soprannumerario; la coda è ormai quasi completamente regredita.

La fig. 3 è la ricostruzione in proiezione frontale degli organi di Bidder, delle gonadi e dei mesoneftri dei due lati del corpo; dall'esame di essa appare subito evidente che sul lato destro, non operato, l'abbozzo genitale si è organizzato in maniera del tutto normale. Anteriormente si osserva l'organo di Bidder con un tratto pregenitale sterile (rappresentato a tratteggio) e, posteriormente all'organo di Bidder, vi è la gonade propriamente detta, assai allungata con i suoi tre lobi separati da strozzature poco evidenti. All'esame istologico la gonade, che è un ovario, l'organo di Bidder ed il mesonefro hanno un aspetto del tutto normale.

Ben diversa si presenta la situazione sul lato operato dove sono evidenti due distinte formazioni, ciascuna delle quali, però, con caratteristiche simili a quelle dell'altra. Infatti, la più cefalica di esse presenta anteriormente un organo di Bidder, un poco più arretrato rispetto a quello del lato sano, ma di aspetto del tutto normale; posteriormente ad esso vi è una corta gonade di sesso femminile. Dopo una breve interruzione, ha inizio la seconda forma-

zione. Essa consta di una porzione anteriore costituita da un piccolo tratto pregenitale sterile e da ovociti bidderiani del tutto normali, anche se in media leggermente più piccoli di quelli che si trovano nell'organo di Bidder del lato sano e nello stesso organo di Bidder della formazione anteriore. Anche questo secondo organo di Bidder si continua posteriormente con una breve gonade femminile. Il mesonefro del lato operato presenta una marcata ipoplasia.

È dunque provato che trapiantando un tassello, prelevato dalla porzione cefalica del mesoderma genitale, nella regione posteriore della cresta genitale, si possono avere risultati diversi da quelli che si ottengono con il trapianto inverso. Infatti, dal lato operato, si ha una marcata tendenza, osservata anche in altri casi non ancora pubblicati, ad una duplicazione del complesso: organo di Bidder-gonade propriamente detta, il che non si verifica mai quando un tassello posteriore di mesoderma genitale presuntivo venga trapiantato in sede cefalica della cresta genitale.

Per poter dare una spiegazione dei fenomeni osservati è opportuno rifarci anche ad altre precedenti esperienze di asportazione e di trapianto in embrioni di *Bufo bufo* (Ghirardelli⁽¹⁾; Vannini e Reggiani⁽⁴⁾; Vannini e Ghirardelli^(5,6)). Queste hanno permesso di dimostrare in modo sicuro che, se si asporta la parte caudale del mesoderma genitale, la gonade propriamente detta risulta raccorciata mentre l'organo di Bidder si sviluppa in modo normale e nella sede abituale. Supponiamo ora, per un momento, che nel caso descritto ci si sia limitati ad asportare il tratto

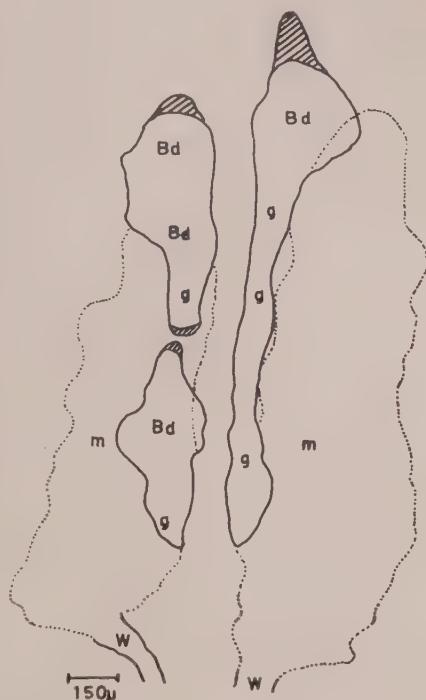


Fig. 3. - Ricostruzione in proiezione frontale dell'apparato urogenitale.

Bd, organo di Bidder; *g*, gonade propriamente detta; *m*, mesonefro; *W*, dotto di Wolff. Le parti tratteggiate corrispondono a regioni delle gonadi nelle quali non vi sono gonociti (regioni sterili).

(4) E. VANNINI e M. P. REGGIANI, *Primi risultati di esperimenti di asportazione parziale dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo*, « Arch. Ital. Anat. Embr. », vol. LXIV, pp. 301-317 (1959).

(5) E. VANNINI ed E. GHIRARDELLI, *Esperimenti di asportazione parziale dell'abbozzo genitale presuntivo in embrioni di Bufo bufo*, « Boll. Zool. », XXVI (2), pp. 515-522 (1959).

(6) E. VANNINI ed E. GHIRARDELLI, *Sui fenomeni regolativi dell'abbozzo genitale in Bufo bufo, dopo asportazione del territorio presuntivo dell'organo di Bidder*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », vol. XXX (1), pp. 107-111 (1961).

posteriore del mesoderma genitale: sarebbero così spiegate le caratteristiche del primo complesso, quello anteriore, formato da un Bidder normale e da una gonade propriamente detta molto corta. Ma, in realtà, al posto del tassello posteriore asportato ne è stato inserito un altro, originariamente destinato ad essere sede di un organo di Bidder; evidentemente questa sua potenzialità non è stata alterata dalla nuova posizione in cui il pezzo si è trovato dopo il trapianto ed è stato possibile l'instaurarsi in esso del normale gradiente cefalocaudale di affollamento degli elementi germinali, con formazione di un organo di Bidder nella porzione più cefalica del pezzo trapiantato, là dove più numerosi sono migrati gli elementi germinali, e di una gonade nel suo tratto posteriore, dove questi migrano in minor numero.

In conclusione, tenuto conto anche dei precedenti esperimenti (2,4,5,6), due sembrano essere i fattori principali della morfogenesi dell'abbozzo genitale in *Bufo bufo*. Il primo di essi è un gradiente cefalocaudale di decrescente affollamento degli elementi germinali che, in stadi precoci, migrano nella cresta genitale. Questo gradiente può autoregolarsi entro limiti abbastanza estesi; così che, se viene asportato il tratto anteriore del mesoderma genitale, nella porzione rimasta si forma anteriormente un organo di Bidder e dietro a questo una gonade propriamente detta. Il complesso Bidder-gonade è però, ovviamente, più corto che non di norma. L'asportazione del tratto posteriore del mesoderma genitale presuntivo determina pure un accorciamento del complesso Bidder-gonade, ma questa volta a spese della sola gonade, perché l'organo di Bidder si sviluppa in modo del tutto normale.

Il gradiente di affollamento non viene modificato nemmeno quando la porzione cefalica del mesoderma genitale presuntivo viene sostituita da un tratto posteriore del mesoderma stesso, destinato ad essere sede della gonade propriamente detta; il consueto gradiente, infatti, può ristabilirsi in modo normale e talvolta anche più accentuato, perché il mesoderma trapiantato non ostacola la normale abbondante migrazione degli elementi germinali e non pare sia in grado di esercitare una propria azione induttrice, capace di far sviluppare una gonade propriamente detta in luogo di un organo di Bidder.

Oltre al gradiente di cui ho parlato, il secondo fattore della morfogenesi della gonade di *Bufo bufo* è legato ad una attività induttrice di tipo bidderiano, esercitata dal tratto anteriore del mesoderma genitale; attività induttrice che, come si è visto, si mantiene inalterata, anche se il mesoderma genitale cefalico venga trapiantato in una sede più arretrata di quella normale. Sarà compito di ulteriori ricerche stabilire se questa azione determini un più intenso richiamo ed una più attiva moltiplicazione di elementi germinali, nel tratto anteriore della cresta genitale in condizioni normali, o nel tratto posteriore dopo i trapianti. Sarà pure interessante vedere se questa azione induttrice non sia legata, come pare, ad un campo morfogenetico a gradiente, che potrebbe avere qualche analogia con quello

osservato in altri organismi, ad esempio nei processi rigenerativi delle Planarie (Brøndsted ⁽⁷⁾).

Un ultimo punto merita di essere considerato e riguarda il sesso della gonade propriamente detta. In tutti i casi studiati fino a questo momento, in corrispondenza del pezzo trapiantato in sede posteriore ho sempre osservato lo sviluppo di una gonade dello stesso sesso di quella presente nel lato non operato, e cioè del sesso della gonade dell'ospite. Il numero delle osservazioni è finora troppo piccolo perché sia possibile giungere a sicure conclusioni; però, siccome sono stati sempre fatti trapianti omoplastici e questa sarà la tecnica che verrà utilizzata anche in futuro, è probabilmente già accaduto e potrà certamente accadere che venga trapiantato un pezzo di mesoderma (non ancora colonizzato da elementi germinali) di sesso genetico diverso da quello dell'ospite. Sarà dunque interessante studiare l'eventuale azione del trapianto sul differenziamento sessuale di quei gonociti primordiali dell'ospite, che migrano nel pezzo innestato; e vedere poi se questi continuino il loro sviluppo secondo il sesso genetico del pezzo trapiantato, oppure se subiscano in qualche modo l'influenza dell'ospite.

(7) H. V. BRØNDSTED, *Planarian regeneration*, « Biol. Rev. », vol. 30, pp. 65-126 (1955).

Biologia. — *L'andamento dell'attività proliferativa nel proencefalo durante lo sviluppo di un Anfibio urodelo*^(*). Nota^(**) di GIORGIO M. BAFFONI, presentata dal Corrisp. A. STEFANELLI.

A completamento di una serie di ricerche sul ritmo mitotico nel neurasse di Anfibi in sviluppo, della quale vado riferendo i risultati da quattro anni a questa parte, in questa Nota riporto sommariamente i risultati conseguiti dall'esame della regione più rostrale dell'encefalo di un Anfibio urodelo (*Triturus cristatus carnifex* Laur.). Durante il periodo embrionale non è possibile riferire separatamente i risultati dell'attività mitotica del telencefalo e del diencefalo poiché il proencefalo è ripiegato ventralmente e nelle sezioni trasversali, le più idonee per tali ricerche, è praticamente impossibile scervere l'appartenenza dello strato ventricolare all'una o all'altra regione. All'inizio del periodo larvale la regione rostrale dell'encefalo si allinea con il restante neurasse, vuoi a causa dell'ingrandimento del vestibolo boccale e della formazione della base del cranio, vuoi a causa dell'accrescimento degli emisferi cerebrali e della porzione ventrale del mesencefalo⁽¹⁾; pertanto da tale periodo in poi diviene possibile distinguere l'appartenenza delle mitosi alle relative vescicole proencefaliche.

Come punti di repere per la demarcazione delle due vescicole proencefaliche sono stati scelti i seguenti piani: come limite posteriore del telencefalo è stato scelto il piano che passa per il velo trasverso, includendo di proposito nel diencefalo l'area preottica, la quale, sebbene appartenga morfologicamente al telencefalo, per le sue connessioni e funzioni intimamente associate all'ipotalamo, va considerato un centro diencefalico⁽²⁾; come limite tra diencefalo e mesencefalo il piano che passa tra la commissura posteriore ed il tubercolo posteriore, comprendendo nel diencefalo anche i computi eseguiti nella regione infundibolare, la quale si spinge caudalmente e nelle sezioni trasversali viene a giacere ventralmente al mesencefalo. Nel diencefalo è stato anche tenuto separato conto delle mitosi e delle aree ventricolari nelle zone distinguibili mediante i solchi intermedio e ventrale.

Per i criteri adottati, i metodi impiegati ed i calcoli eseguiti rimando a precedenti miei lavori nei quali sono stati resi noti i risultati sull'andamento

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Zoologia e Anatomia comparata dell'Università di Modena e nel Centro di Neuroembriologia del C.N.R. di Roma.

(**) Pervenuta all'Accademia l'11 settembre 1961.

(1) R. C. BAKER e G. O. GRAVES, « Journ. Comp. Neurol. », LIV, 501-559 (1932).

(2) C. J. HERRICK, « Journ. Comp. Neurol. », LXXVII, 191-353 (1942).

dell'attività mitotica dello strato ventricolare nelle altre regioni del neurasse dello stesso Anfibio urodelo di cui alla presente ricerca ⁽³⁻⁶⁾.

Nella Tabella I e nell'istogramma (fig. 1) sono indicati i risultati della presente indagine.

I valori medi delle mitosi computate nel proencefalo partono da quote elevate, aumentano durante il periodo larvale e decrescono sul finire della vita embrionale; ma riprendono all'inizio del periodo larvale, aumentando rapidamente nei primi quaranta giorni (st. 47-55), nel mese successivo diminuiscono (st. 55-60), presentano una ripresa negli stadii della premeta-morfosi (st. 60-62) e quindi precipitano a livelli modesti. Va notato che i massimi valori nelle due vescicole sono raggiunti ad epoche diverse: allo stadio 62 nel telencefalo, ma due mesi prima (a stadio 55) nel diecefalo.

TABELLA I.

Stadio	Età in gg.	Lungh. in mm.	Numero mitosi		Emiarea, ventricolare		Densità	
			Telen- cefalo	Dien- cefalo	Telencefalo	Diencefalo	Telen- cefalo	Dien- cefalo
36	9	8	191,0		12,6 dmm ²		15,1	
40	12	10	392,5		30,8		12,7	
42	15	10,5	301,7		40,3		7,5	
45	19	14,5	233,3		46,8		5,0	
47	25	15,5	121,0	151,0	17,7 dmm ²	35,7 dmm ²	6,8	4,2
50	47	16,5	242,3	157,0	26,0	40,3	9,3	3,9
53	55	18	338,5	356,2	35,2	58,1	9,6	6,1
55	60	20	461,0	606,0	46,3	63,0	10,0	9,6
58	75	22	461,3	440,3	58,9	63,9	7,8	6,9
60	90	26	309,6	236,6	65,4	61,7	4,7	3,8
62	110	30	660,5	439,5	172,8	137,0	3,8	3,2
63	140	36	397,3	209,0	215,2	152,6	1,8	1,4
—	170	40	95,0	53,3	313,4	172,0	0,3	0,3

(3) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIII, 90-96 (1957).

(4) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXX, 802-808 (1961).

(5) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXX, 954-959 (1961).

(6) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXXI, 86-91 (1961).

Nonostante che allo stadio 36 le vescicole encefaliche siano costituite da un sottile rivestimento di cellule ed abbiano ventricoli rotondeggianti, nei successivi stadi embrionali la loro superficie aumenta notevolmente, tranne che verso il termine del periodo embrionale, quando tale accrescimento subisce un rallentamento; appena l'animale comincia ad alimentarsi la superficie ventricolare riprende a crescere, prima lentamente (st. 47-50)

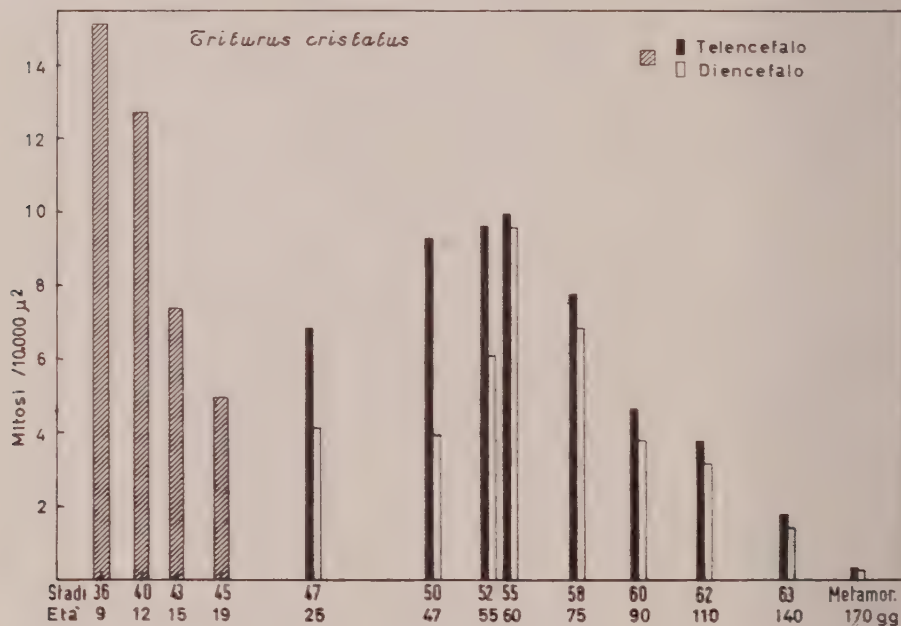


Fig. 1.

e poi velocemente (st. 50-55); dopo un rallentamento (st. 55-60) la superficie ventricolare del telencefalo e del diencefalo presenta un terzo periodo di notevole accrescimento durante gli stadi della premetamorfosi (st. 60-62) ed un quarto periodo a metamorfosi appena avvenuta. Queste osservazioni indicano che la curva d'accrescimento del neurasse al livello del proencefalo è scomponibile in quattro curve (una nel periodo embrionale, la seconda all'inizio del periodo larvale, la terza durante la premetamorfosi e la quarta durante l'accrescimento somatico postmetamorfico).

L'andamento dell'attività mitotica espressa in valori relativi di densità (numero di mitosi nell'unità di superficie ventricolare = $0,01 \text{ mm}^2 = 10.000 \mu^2$) presenta notevoli discrepanze rispetto ai valori medi dei computi mitotici; infatti i valori di densità partono da quote elevate e vanno diminuendo durante il periodo embrionale: in base a quanto è stato già osservato, risulta evidente che la rarefazione mitotica inizialmente è dovuta all'aumento della superficie ventricolare, ma al termine della vita embrionale, quando l'accrescimento rallenta, va attribuita ai disturbi metabolici provocati dal digiuno

che precede il momento in cui l'organismo cessa di utilizzare le riserve vitel-line ed inizia a nutrirsi assumendo cibo dall'ambiente esterno (« crisi metabolica » di Cotronei ⁽⁷⁾). Nei primi venti giorni di vita larvale l'attività proliferativa riprende, particolarmente nello strato ventricolare che tappezza i ventricoli telencefalici, raggiunge la massima quota venti giorni dopo (a st. 55), quindi le mitosi si rarefanno progressivamente fino ad un mese dopo la metamorfosi. In proposito va notato che nella prima metà del periodo larvale l'attività proliferativa è più sostenuta nel telencefalo che nel diencefalo; ma dallo stadio 55 in poi le densità mitotiche delle due vescicole proencefaliche variano oscillando attorno a quote simili, per quanto i valori del telencefalo restino sempre superiori a quelli del diencefalo.

Tutti questi fatti dimostrano che l'andamento dell'attività mitotica nel proencefalo è diverso qualitativamente durante la morfogenesi ed il differenziamento del telencefalo e del diencefalo, mentre differisce solo quantitativamente durante l'accrescimento. Accenno inoltre al fatto, proponendomi di documentarlo in futuro, che nel diencefalo le densità più elevate sono state verificate nella regione ipotalamica (ventralmente al *sulcus ventralis*) e le più basse nella regione dorsale (dorsalmente al *sulcus medius*); infine nel telencefalo i valori più elevati di densità sono stati sempre riscontrati all'estremità rostrali degli emisferi. Queste osservazioni ribadiscono che l'attività proliferativa presenta un differente comportamento non solo tra le diverse regioni del neurasse, ma anche tra le varie zone di una stessa regione in rapporto al valore funzionale o al ruolo che le singole zone rivestono durante la morfogenesi e l'accrescimento del neurasse.

Il confronto tra l'andamento dell'attività mitotica del proencefalo e quello delle altre regioni del neurasse dell'Anfibio urodelo mette in evidenza che l'attività proliferativa nel proencefalo durante il periodo larvale è maggiore che nelle altre regioni dell'encefalo, poiché sia nel romboencefalo ⁽³⁻⁵⁾ che nel mesencefalo ⁽⁶⁾ le densità mitotiche si mantengono intorno a valori modesti; una certa rassomiglianza d'andamento, invece, si riscontra tra le vescicole proencefaliche ed il midollo spinale ⁽⁴⁾ dato che i valori di densità del proencefalo, pur non tornando ai livelli raggiunti durante il periodo embrionale, nel primo mese di vita larvale presentano una notevole ripresa. La ripresa che si verifica all'inizio del periodo larvale nell'attività proliferativa del midollo spinale, essendo risultata prevalentemente dovuta ad accentuazioni localizzate nella regione cervicale ed in quella lombare è stata messa in rapporto con la formazione dei neuroni che si differenziano onde provvedere all'innervazione degli arti in sviluppo ⁽⁴⁾; va rilevato però che la rassomiglianza d'andamento dell'attività mitotica tra il proencefalo ed il midollo spinale è maggiore nei confronti della regione diencefalica, poiché in quella telencefalica la ripresa è più rapida; va anche sottolineato che mentre i più elevati valori di densità nel midollo spinale sono rag-

(7) G. COTRONEI, « Mem. Soc. Ital. Sci. (detta dei XL) » (ser. 3^a), XXI, 3-44 (1919).

giunti allo stadio 58, invece nelle vescicole proencefaliche sono toccati allo stadio 55.

Onde risalire al significato da attribuire all'accentuata attività proliferativa che si verifica all'inizio del periodo larvale nel telencefalo e nel diencefalo va ricordato che negli Anfibi il telencefalo è un centro di correlazione e di integrazione di impulsi olfattorii (mantello) con impulsi viscerali (parte mediale della base) e propriocettivi (parte laterale della base) e che il diencefalo, insieme al mesencefalo, è un centro di correlazione e d'integrazione di impulsi ottici (talamo), olfattorii (epitalamo) e gustativi (ipotalamo) con impulsi esterocettivi e propriocettivi; pertanto per la comprensione delle modificazioni morfologiche di queste vescicole encefaliche durante il periodo larvale è necessario accennare alle modificazioni degli organi di senso dell'olfatto, della vista e del gusto. Ricordo che durante il periodo larvale negli Urodeli si sviluppano le narici interne (coane), la concamerazione olfattoria si divide in un recesso mediale, sulla cui volta l'area sensitiva da discontinua diviene indivisa, ed una laterale nella quale si differenzia l'organo di Jacobson, epitelio sensoriale per la percezione degli odori del cibo; inoltre si sviluppano muscoli volontari (un costrittore e due dilatatori delle narici) per regolare gli atti respiratori ed una lista di elementi ghiandolari nell'interno delle narici onde mantenere umido l'epitelio respiratorio e sensitivo. In rapporto con l'estensione dell'epitelio olfattorio nel telencefalo si sviluppa il setto (nucleo ventro-mediale) e con il differenziamento dell'organo di Jacobson si sviluppa lo striato (nucleo ventro-laterale); con la formazione anche di nuovi fasci ascendenti (vie esterocettive generali e interocettive) si sviluppa il primordio d'ippocampo, nel quale inizia la migrazione dei neuroni dallo strato periventricolare verso l'esterno (corticogenesi⁽⁸⁾).

La possibilità di condurre vita all'asciutto dopo la metamorfosi di *Triturus* è condizionata da modificazioni dell'occhio e dalla trasformazione di un esterocettore in un viscerocettore speciale, cioè dalla formazione di un nuovo organo del gusto. Infatti il bulbo oculare aumenta di volume e la retina, di conseguenza, si accresce in superficie; il cristallino si appiattisce e si distanzia dalla cornea, si formano le palpebre (da quella superiore origina la membrana nittitante)⁽⁹⁾ e le ghiandole (di Harder e lacrimale) per conservare umida e pulita la cornea, e si sviluppa la muscolatura intrinseca (per l'accomodamento) ed estrinseca (per i movimenti del bulbo)⁽¹⁰⁾ dell'occhio. Inoltre durante il periodo larvale dal pavimento del faringe, anteriormente e lateralmente, si forma una plica ghiandolare: nella plica anteriormente migrano somiti cervicali e sulla sua mucosa si differenziano bottoni sensitivi (papille fungiformi e filiformi, responsabili di diverse percezioni gustative⁽¹¹⁾) for-

(8) Ved.: H. KUHLEMBECK, «Anat. Anz.», LXVII, 1-51 (1929).

(9) V. F. LINDMAN, «Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.», XXVII, 177 (1929).

(10) Va ricordato che negli Anfibi, oltre ai sei muscoli oculomotori dei Vertebrati, ve ne sono due speciali (*m. retractor bulbi* e *m. levator bulbi*) i quali si formano probabilmente onde ovviare all'assenza del collo ed estendere il campo di osservazione visiva.

(11) H. GIESBERG e K. GIESBERG, «Zeitschr. Vergl. Physiol.», III, 377-388 (1925).

mando la lingua; ai lati della plica si differenziano le ghiandole intermascolari, il cui secreto favorisce l'adesività della lingua. Per effetto dell'aumentata estensione della retina e del differenziamento di nuovi neuroni sensitivi, le vie ottiche e, di riflesso, anche i loro centri di correlazioni assumono un maggior sviluppo; ciò spiega la ragione dell'accentuazione dell'attività mitotica nello strato ventricolare in corrispondenza della regione talamica che si verifica durante il periodo larvale; per effetto del differenziamento delle papille sensitive sulla lingua e della formazione di nuove vie gustative, in corrispondenza dell'ipotalamo le densità mitotiche del periodo larvale raggiungono livelli più elevati di quelli verificati nella regione talamica.

Pertanto si può concludere che l'attività proliferativa nel proencefalo dell'Anfibio urodelo presenta accentuazioni durante il periodo larvale in rapporto con lo sviluppo degli organi di senso dell'olfatto, della vista e del gusto al preciso intento di formare nuovi neuroni di correlazione e d'integrazione onde far fronte alle nuove esigenze dell'animale metamorfosato (possibilità di conduzione della vita all'asciutto).

L'andamento dell'attività mitotica del proencefalo dell'Anfibio urodelo presenta differenze rispetto a quello verificato nell'Anfibio anuro⁽¹²⁾; tali differenze non sono soltanto quantitative, cioè dovute alle diverse dimensioni degli elementi dello strato ventricolare del neurasse dei due animali⁽¹³⁾, ma sono anche qualitative: infatti nell'Anuro i più elevati valori di densità sono raggiunti all'epoca dell'opercolazione delle branchie (st. 24), quando l'occhio è formato e l'iride e cristallino sono ben visibili, mentre nell'Urodelo essi sono raggiunti più precocemente, prima che la cornea diventi trasparente (a st. 36); inoltre nell'Anuro non è evidente la rarefazione mitotica al termine del periodo embrionale (probabilmente a causa della maggior velocità di sviluppo e quindi della minor durata degli effetti delle crisi metaboliche); infine nell'Anuro l'attività mitotica si conserva su quote elevate nella prima metà del periodo larvale (valori di densità < 15) e, dopo un abbassamento al termine di questo periodo, si mantiene costante anche nella seconda metà del periodo larvale, presentando anzi un'accentuazione al termine della metamorfosi. Il diverso andamento del ritmo mitotico tra i due Anfibi va messo in rapporto con il differente grado di differenziamento e sviluppo degli organi di senso, e di conseguenza, dei centri di correlazione proencefalici: infatti al maggior sviluppo dell'epitelio olfattorio dell'Anuro va attribuita l'ipertrofia del setto telencefalico, al maggior sviluppo dell'organo di Jacobson il maggior sviluppo dello striato e l'incipiente migrazione delle sue cellule dallo strato periventricolare verso la periferia⁽¹⁴⁾; alla maggior consistenza dei fasci ascendenti di natura tattile e viscerale è probabilmente da attribuirsi lo sviluppo del primordio d'ippocampo e la più spinta migra-

(12) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXVI, 598-603 (1959).

(13) G. M. BAFFONI, « Boll. di Zool. », XXVIII (Suppl.; in corso di stampa, 1961).

(14) G. SÖDERBERG, « Acta Zool. », III, 65-121 (1922).

zione dei suoi elementi verso la periferia ⁽⁸⁻¹⁵⁾; infine il maggior sviluppo del bulbo oculare (e quindi degli elementi retinici) ⁽¹⁶⁾ e delle vie di correlazione ottiche e gustative dell'Anuro comporta il differenziamento di più numerosi neuroni diencefalici ed il raggrupparsi di essi in nuclei distinti (formazione dei campi pluristratificati).

Pertanto il differente andamento dell'attività proliferativa durante lo sviluppo tra Anfìbio anuro (*Bufo*) ed Urodelo (*Triturus*) anche nel proencefalo va messo in rapporto con l'entità delle modificazioni del campo periferico funzionalmente connesso ai singoli centri nervosi, e cioè con l'entità delle modificazioni degli organi di senso in rapporto con l'adattamento (più spinto nell'Anuro che nell'Urodelo) alle condizioni ecologiche della vita terrestre.

CONCLUSIONI. - L'attività mitotica nel proencefalo di un Anfìbio urodelo (*Triturus*) parte da valori molto elevati, i quali si abbassano durante il periodo embrionale, specie al termine di esso in coincidenza con la crisi metabolica che precede l'inizio del periodo larvale; durante la vita larvale le densità riprendono quota (specie nella regione telencefalica); quindi, senza tornare ai valori iniziali, decrescono progressivamente, divenendo molto bassi un mese dopo la metamorfosi. Sono state verificate differenze qualitative di comportamento del ritmo mitotico tra le due regioni proencefaliche (tele- e diencefalica) e tra le diverse zone di una stessa regione. La ripresa dei valori di densità mitotica all'inizio del periodo larvale dell'Urodelo, come pure le differenze di andamento del ritmo mitotico tra il proencefalo dell'Anfìbio urodelo e di un Anuro (*Bufo*) sono state messe in rapporto con le modificazioni morfologiche che subiscono nel periodo larvale gli organi di senso funzionalmente connessi a queste regioni del neurasse, al fine di formare nuovi neuroni di correlazione in vista del migliorato adattamento alla condizione terrestre dell'animale metamorfosato.

(15) C. KIESEWALTER, «Jena Zeitschr.», LXIII, 369-454 (1928).

(16) Nei Bufonidi inoltre è stata verificata la prima comparsa di una *fovea centrali. retinae* [J. H. CHIEVITZ, «Arch. Anat. Physiol. (Anat. Abt.)», 1889, Suppl. 139, 1961].

Biologia. — *Ulteriori ricerche sulle regolazioni nervose nelle parabiosi fra embrioni di Anfibi anuri* (*). Nota (**) di ALDO ROSSI, presentata dal Corrisp. A. STEFANELLI.

In una precedente Nota comparsa su questi «Rendiconti» (Rossi 1961 [1]), sono state descritte esperienze di fusione e di regolazione fra sistemi nervosi di embrioni di *Rana esculenta* allo stadio di fine gastrula, uniti in parabiosi dorso-dorsale e cefalo-cefalica previa asportazione del solo strato dell'ependima presuntivo corrispondente alla zona del *periectoderma* di Ruffini (1925 [2]).

In seguito a tale operazione i due sistemi nervosi oltre a fondersi estesamente, con continuità fra gli strati omologhi di cellule e di fibre nervose, si sono regolati in un modo del tutto peculiare: infatti le due placche invece di regolarsi in un unico sistema nervoso si sono sviluppate in altri due sistemi nervosi affiancati, ognuno dei quali è il risultato della regolazione di due emiplacche giustapposte, appartenenti ciascuna ad un individuo differente.

Facendo il confronto fra le ricerche di D'Ancona e Nuti (1936 [3]), quelle di Sala (1950 [4]) e quelle personali (Rossi 1961 [1]) unitamente alle precedenti in collaborazione (Rossi e Ingravalle 1960 [5]), risulta che le capacità di fusione e di regolazione fra i due sistemi nervosi di *Rana esculenta* uniti in parabiosi, variano in rapporto allo stadio in cui viene eseguita l'operazione.

D'Ancona e Nuti (1936) hanno osservato infatti che eseguendo delle parabiosi fra embrioni di *Rana esculenta* allo stadio di bottone codale, solo nel 15 % dei casi si sono realizzate delle fusioni e in nessun caso delle regolazioni fra i tubi neurali. Dall'esame dei casi ottenuti gli Autori ritengono che operando allo stadio di bottone codale, la fusione perfetta avviene in preferenza quando vengono messe a contatto parti omologhe del sistema nervoso centrale e quando i sistemi nervosi sono stati portati a contatto tramite superfici cruenti; in queste fusioni gli stessi Autori non hanno notato una attiva attrazione fra gli elementi cellulari nervosi né una tendenza alla regolazione dei territori cellulari. Agli stessi risultati e conclusioni è giunto anche Sala (1950).

Dalle ricerche personali è risultato che operando allo stadio di fine gastrula, i sistemi nervosi dei due embrioni uniti in parabiosi si fondono e si regolano, unendo le due placche neurali semplicemente affiancandole [5] o giustapponendole [1] previa asportazione, rispettivamente, nel primo caso di un lembo di ectoderma confinante con la placca neurale e nel secondo

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata «G. B. Grassi» dell'Università di Roma, con i mezzi del Centro di studio di Neuroembriologia del C.N.R.

(**) Pervenuta all'Accademia l'11 settembre 1961.

caso dello strato dell'ependima presuntivo. Come è stato precisato in un'altra Nota comparsa su questi « Rendiconti » (Rossi 1961 [6]), l'asportazione dell'ependima presuntivo è limitata a uno strato monocellulare che riveste superficialmente la placca neurale.

Da queste esperienze è risultato inoltre che le regolazioni fra i due sistemi nervosi variano di estensione a seconda del modo con cui sono stati uniti in parabiosi i due embrioni: infatti i sistemi nervosi dei due embrioni uniti affiancati, pur essendosi estesamente fusi si sono regolati solo parzialmente [5], mentre i sistemi nervosi dei due embrioni giustapposti dorso-dorsalmente e cefalo-cefalicamente oltre ad essersi fusi si sono anche estesamente regolati [1].

Dato che con queste ultime esperienze è stato dimostrato che operando allo stadio di fine gastrula, parti omologhe di due placche neurali giustapposte si possono fondere e regolare estesamente, nel presente lavoro si è voluto verificare se questi processi di fusione e di regolazione si ripetono anche quando vengono giustapposte parti della placca neurale non omologhe.

Placche neurali di embrione di *Rana esculenta* allo stadio 13 (secondo le tabelle di sviluppo della *Rana pipiens* compilate da Schumway 1940 [7]) sono state completamente private dello strato dell'ependima presuntivo, esattamente su tutta la placca neurale con l'aiuto di sottili capelli innestati in bacchette di vetro. Embrioni così operati sono stati posti a coppie in cavità scavate nella paraffina e uniti in parabiosi dorso-dorsale e cefalo-caudale. Le operazioni sono state eseguite in soluzione Holtfreter diluita secondo le modalità descritte nella precedente Nota [1]. Sono state eseguite complessivamente undici operazioni ma solo tre sono state prese in esame dato che le altre coppie sono decedute. Due coppie parabiontiche sono state fissate 22 giorni dopo l'operazione mentre la terza coppia 25 giorni dopo l'operazione. Come fissativo è stato usato il Bouin acetico; le sezioni seriate di 10 μ sono state colorate con il metodo Bodian al protargolo (Bayer) per il sistema nervoso.

Anche nelle presenti esperienze, i due embrioni si sono intimamente fusi lungo la parte dorsale, ma dato il tipo di parabiosi (dorso-dorsale e cefalo-caudale) i due individui risultano rispettivamente fusi in modo che la regione dorsale cefalica (compresa tra le fossette olfattorie e gli occhi) di un individuo è fusa con la regione dorsale caudale (circa al livello del piano dorso-ventrale passante per la cloaca) dell'altro individuo. Malgrado l'orientamento inverso delle due code, le coppie parabiontiche nuotano e si nutrono senza difficoltà.

Particolarmente interessante ai fini della presente ricerca è risultata la coppia parabiontica presa in esame 25 giorni dopo l'operazione. In tale caso la regione diencefalica di ciascun individuo si è fusa con il midollo spinale dell'altro individuo ad esso giustapposto (figg. 1 e 2); similmente anche la regione mesencefalica dell'uno si è fusa con il midollo spinale dell'altro mentre le rispettive regioni rombencefaliche risultano fuse fra di loro (figg. 5 e 6).

Le fusioni fra parti omologhe e non omologhe dei due sistemi nervosi si sono realizzate in modo tale che gli strati di cellule e di fibre di un sistema nervoso si continuano rispettivamente con gli strati di cellule e di fibre dell'altro sistema nervoso. Si nota inoltre che pur essendosi fuse regioni non omologhe del tubo neurale, le fibre nervose passano da un sistema nervoso all'altro e che essendo state unite parti caudali con parti cefaliche dei due sistemi nervosi, si sono realizzate unioni fra cavità endodermali con cavità ventricolari (figg. 1-2 e 3-4).

Dall'esame di tutte le sezioni seriate, risulta evidente che i due sistemi nervosi oltre ad essersi fusi si sono anche regolati. Tale processo regolativo è particolarmente evidente nel punto in cui si trovano fuse le rispettive regioni rombencefaliche ovvero due regioni topograficamente omologhe. Qui si constata infatti che si sono formati due nuovi rombencefali affiancati e disposti ortogonalmente rispetto alle due corde dorsali (figg. 5-6), ognuno dei quali è il risultato della regolazione di due regioni rombencefaliche di emiplacche appartenenti ciascuna ad un individuo differente.

Tenendo conto dei risultati del precedente lavoro [1] si constata che le regioni rombencefaliche fuse con orientamento inverso si sono regolate in un modo simile alle regioni rombencefaliche fuse con orientamento uguale. Si nota però che mentre nelle precedenti esperienze ogni rombencefalo si è formato in seguito alla regolazione della regione rombencefalica dell'emiplacca destra di un individuo giustapposta alla regione rombencefalica dell'emiplacca sinistra dell'altro individuo, nelle presenti esperienze invece, uno dei due rombencefali si è formato dalla regolazione di regioni rombencefaliche di due emiplacche destre (appartenenti ciascuna ad un individuo), mentre l'altro si è formato dalla regolazione di regioni rombencefaliche di due emiplacche sinistre (anch'esse appartenenti ciascuna ad un individuo).

È particolarmente interessante che il maggior grado di regolazione strutturale raggiunto dai due rombencefali si trova nel punto in cui si sono fuse due regioni strettamente omologhe e precisamente quelle delle cellule di Mauthner. In questo punto i due rombencefali risultano praticamente separati l'uno dall'altro e vi è solo un peduncolo di sostanza bianca che li unisce medialmente; abbastanza regolare è la distribuzione della sostanza bianca e di quella grigia mentre vi è una certa diversità di forma fra le loro cavità ventricolari.

Nelle sezioni seriate più distali dal punto di maggiore regolazione strutturale, si nota che le due cavità ventricolari chiaramente distinte al livello dei due rombencefali, si continuano anche nei territori dove si trovano fuse parti non omologhe dei due sistemi nervosi. Pertanto si osserva che malgrado la diversità morfologica delle parti dei due sistemi nervosi fusi, queste si sono ugualmente sviluppate formando due neurassi atipici che si continuano per una certa lunghezza e senza interruzione con i due nuovi rombencefali. Ma mentre quest'ultimi risultano praticamente separati al livello delle cellule di Mauthner, e i due neurassi atipici invece (nei punti dove si trovano fuse parti di rombencefalo con midollo spinale e di mesencefalo con midollo

spinale) presentarono una parte mediana comune (formata da sostanza bianca e da quella grigia di ambedue gli individui) e le loro cavità ventricolari (formate in parte dal canale ependimale e in parte dalla cavità ventricolare) hanno una forma irregolare.

Nelle parti più estreme della zona di fusione dei due sistemi nervosi si trovano contrapposte parti dei due sistemi nervosi con maggiori differenze di grandezza (diencefalo+midollo spinale) e si osserva che la parte più grande conserva in grandi linee la sua struttura morfologica mentre la parte più piccola si adatta ad essa (figg. 1-2). Nei punti dove invece le parti eterologhe hanno pressappoco la stessa grandezza si osserva che l'una non prevale sensibilmente sull'altra, ma ambedue si modificano per formare i due nuovi tubi neurali atipici e perdono la loro struttura morfologica caratteristica. Nei punti dove invece i territori fusi sono omologhi e quindi le loro grandezze sono pressappoco uguali, si realizzano le peculiari regolazioni sopra-dette.

Negli altri due casi presi in esame 22 giorni dopo l'operazione, non si sono realizzate estese fusioni fra i due sistemi nervosi sovrapposti e inoltre le parti che si sono fuse non sono omologhe fra di loro (midollo spinale+rom-bencefalo). Anche in questi casi però i due sistemi nervosi si sono fusi sulla linea interna mediana organizzandosi sui due lati in modo atipico con cavità ventricolari di grandezze differenti.

Dai dati della presente ricerca risulta innanzi tutto che le due placche neurali di *Rana esculenta* unite in parabiosi allo stadio di fine gastrula, si sono intimamente fuse fra di loro, sia nei punti dove i rispettivi livelli strutturali sono omologhi sia dove questi sono eterologhi.

D'Ancona e Nuti (1936 [3]), come anche Sala (1950 [4]), hanno osservato che unendo in parabiosi embrioni di *Rana esculenta* allo stadio di bottone codale, le parti non omologhe del sistema nervoso centrale non si fondono intimamente fra di loro ma si uniscono solo tramite tele sterili. Gli Autori, hanno osservato che operando a questo stadio, la fusione fra i due sistemi nervosi avviene preferibilmente fra parti strutturalmente omologhe e soprattutto quando queste parti vengono messe a diretto contatto tramite superfici cruente; ritengono però che queste unioni non sono il risultato né di una attrazione fra elementi cellulari nervosi né di una regolazione fra territori cellulari e notano che nei due sistemi nervosi vi è una evidente tendenza a conservare la rispettiva indipendenza funzionale.

I risultati della presente ricerca dimostrano che operando allo stadio di fine gastrula, ossia ad uno stadio molto più precoce di quello sperimentato dai precedenti Autori, le due placche neurali di *Rana esculenta* si fondono estesamente (con continuità fra gli strati omologhi di sostanza bianca e di quella grigia) semplicemente sovrapponendole previa asportazione dell'ependima presuntivo. A questo stadio le fusioni fra i due sistemi nervosi avvengono in tal misura che non solo si fondono territori strutturalmente omologhi ma anche quelli strutturalmente eterologhi come il diencefalo e il mesencefalo di un sistema nervoso con il midollo spinale dell'altro.

Questi risultati confermano quindi che la possibilità di ottenere una completa fusione fra due sistemi nervosi uniti in parabiosi, dipende principalmente dalla precocità dello stadio di sviluppo embrionale in cui viene eseguita l'operazione e inoltre dimostrano che allo stadio di fine gastrula si può ancora ottenere la fusione fra due sistemi nervosi, anche se le regioni neurali unite sono strutturalmente eterologhe.

Di particolare interesse sono anche i processi regolativi che si sono realizzati fra i due sistemi nervosi uniti in parabiosi. Infatti come risulta dalla descrizione dei dati sperimentali, i due sistemi nervosi oltre ad essersi fusi si sono regolati in due neurassi che però sono in gran parte strutturalmente atipici. Nella coppia parabiontica presa in esame 25 giorni dopo l'operazione, si è osservato che ogni neurasse è costituito da una parte centrale, in cui si è sviluppato un rombencefalo ben formato e da due parti laterali (che si continuano ininterrottamente con il rombencefalo) strutturalmente atipiche e non corrispondenti a nessuna parte del tubo neurale normale. I due neurassi pertanto non hanno una polarità antero-posteriore, sono orientati ortogonalmente rispetto alle due corde dorsali (che sono rimaste nelle loro sedi) e risultano in gran parte uniti fra loro tramite una parte mediana comune.

La morfogenesi di questi neurassi atipici si spiega tenendo conto dei risultati ottenuti nella precedente ricerca [1], nella quale sono stati uniti in parabiosi dorso-dorsale e cefalo-cefalica, coppie di embrioni di *Rana esculenta* allo stadio di fine gastrula. In seguito a tale operazione, le due emiplacche si sono fuse e regolate in due sistemi nervosi, aventi la stessa polarità cefalo-cefalica ma disposti ortogonalmente rispetto alle due corde dorsali.

Dall'analisi microscopica è risultato che in pratica con questo tipo di operazione si è realizzata sperimentalmente una abnorme neurulazione, poiché ogni tubo neurale si è formato dalla regolazione di una emiplacca destra di un individuo con l'emiplacca sinistra dell'altro individuo, ad essa giustapposta con lo stesso orientamento. Si intuisce pertanto che le due placche neurali essendo state giustapposte con lo stesso orientamento, sono ad ogni livello strutturalmente omologhe e di conseguenza si sono potute regolare in due sistemi nervosi morfologicamente normali.

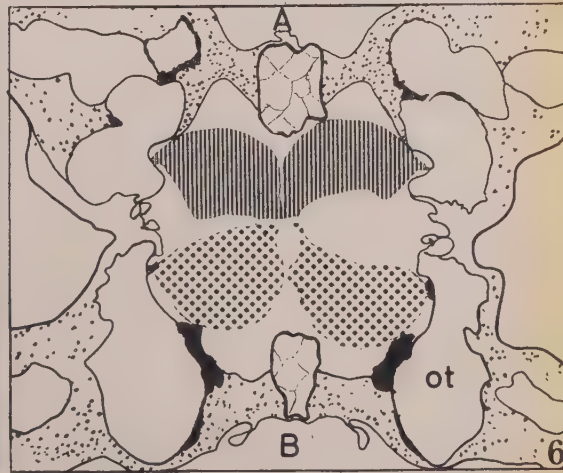
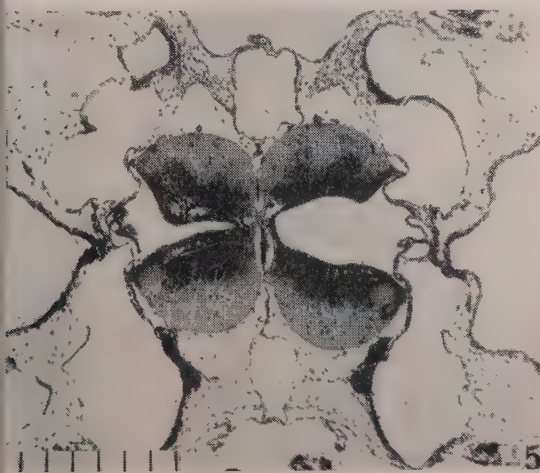
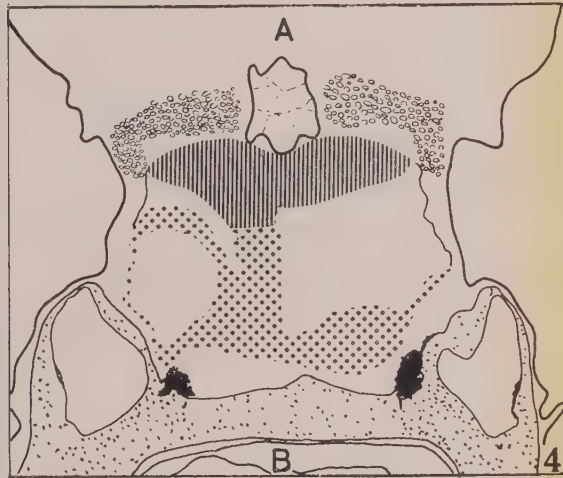
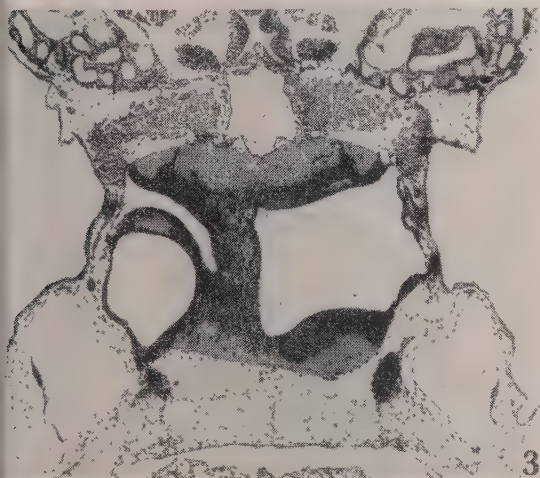
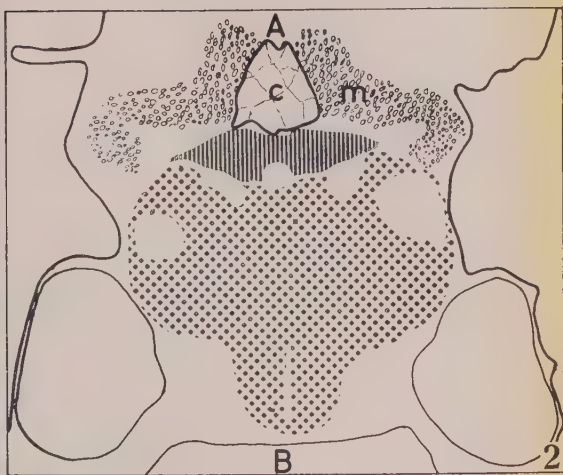
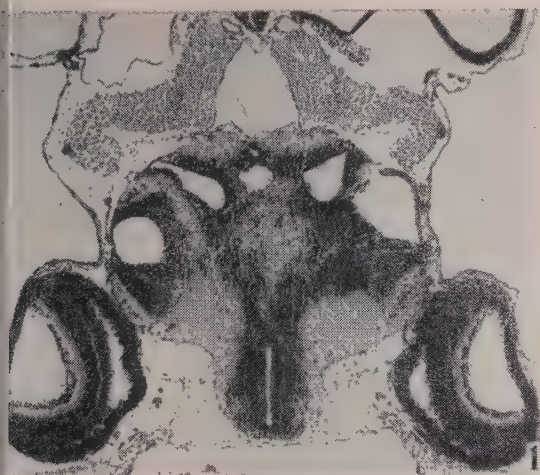
Nelle presenti esperienze invece le due placche neurali, essendo state unite in parabiosi, dorso-dorsale con orientamento inverso, risultano solo in un punto di contatto topograficamente omologhe mentre in tutti gli altri punti di contatto sono eterologhe. Tenendo conto del fatto che anche in queste esperienze si è realizzata sperimentalmente una abnorme neurulazione, si comprende che le emiplacche contrapposte con orientamento inverso, si sono normalmente regolate solo nel territorio dove si sono fuse due parti strutturalmente omologhe, le quali si sono sviluppate nella parte del tubo neurale che corrisponde a quella determinata sede. Si è constatato inoltre che anche nell'ambito dello stesso territorio dove si sono fuse regioni omologhe (ovvero le regioni rombencefaliche) vi sono vari gradi di regolazione e ciò perché tanto più affini sono tra loro i vari livelli strutturali delle due

regioni fuse e tanto più facilmente questi si sono potuti normalmente regolare: infatti come si è visto dalla descrizione dei risultati (vedi coppia parabiontica presa in esame 25 giorni dopo l'operazione) i due nuovi rombencefali hanno raggiunto il maggior grado di perfezione morfologica nel punto dove si sono fuse le due regioni omologhe delle cellule di Mauthner appartenenti ciascuna ad un individuo differente.

Negli altri punti dove invece si sono fuse regioni neurali non omologhe si sono formati dei neurassi strutturalmente atipici a causa delle profonde differenze morfologiche tra i livelli delle rispettive emiplacche contrapposte. Si è osservato però che le regioni che hanno partecipato alla formazione dei due neurassi atipici, hanno subito delle modificazioni strutturali che stanno ad indicare che le due emiplacche contrapposte si sono influenzate vicendevolmente anche nei punti dove si sono fusi livelli strutturali non omologhi.

L'insieme di questi dati e di quelli della precedente ricerca [1] dimostrano quindi che nella placca neurale di *Rana esculenta* allo stadio di fine gastrula vi sono ancora notevoli capacità regolative e che anche territori cellulari nervosi non omologhi si possono fondere facilmente semplicemente sovrapponendo due placche neurali, previa asportazione del solo strato dell'ependima presuntivo (corrispondente alla zona del *perietoderma* di Ruffini [2]).

In conclusione nelle presenti esperienze sono stati uniti in parabiosi dorso-dorsale e cefalo-caudale embrioni di *Rana esculenta* previa asportazione dello strato dell'ependima presuntivo dalle placche neurali. In seguito a tale operazione è risultato che: *a*) le due placche neurali si sono estesamente fuse, con continuità fra gli strati omologhi di cellule e di fibre nervose, anche nei punti dove sono state unite regioni neurali eterologhe; *b*) i sistemi nervosi si sono inoltre regolati in altri due neurassi che però sono in gran parte strutturalmente atipici, privi di un asse antero-posteriore e disposti ortogonalmente rispetto alle due corde dorsali. Uno dei due neurassi si è formato dalla regolazione di due emiplacche destre (appartenenti ciascuna ad un individuo differente), mentre l'altro si è formato in seguito alla regolazione di due emiplacche sinistre (anch'esse appartenenti ciascuna ad un individuo differente); *c*) ogni neurasse presenta una parte centrale con un rombencefalo ben formato e due parti laterali strutturalmente atipiche che si continuano direttamente con il rombencefalo. La morfogenesi di ciascun neurasse atipico si spiega osservando che le emiplacche, essendo state unite con orientamento inverso, si sono potute regolare normalmente solo nei punti dove si sono fuse parti strutturalmente omologhe, mentre negli altri punti, dove invece si sono fuse parti eterologhe, si sono formati neurassi atipici a causa delle sensibili differenze morfologiche tra le regioni contrapposte delle due emiplacche.



Biologia. — *Localizzazione della fosfatasi acida nella muscolatura e nei tessuti connettivali della coda rigenerante del Tritone* (*)
Nota di BRUNO BERTOLINI e MARIA TERESA MORETTI, presentata (**)
dal Corrisp. A. STEFANELLI.

In una Nota precedente [1] uno di noi aveva studiato la distribuzione della fosfatasi acida nel midollo spinale, durante la rigenerazione della coda del tritone (*Triturus cristatus* Laur.); in questa nota viene invece presa in esame la localizzazione dell'attività di questo enzima nei tessuti connettivali e nella muscolatura striata della coda rigenerante.

Per le tecniche adoperate rimandiamo alla Nota precedente; per ciò che riguarda la rivelazione dell'attività fosfatasica ricordiamo soltanto che le code rigeneranti vennero fissate in formolo-calcio (Holt 1959 [2]), sezionate al congelatore ed incubate in α -naftilfosfato, a pH 6,5, in presenza di esazo-pararosanilina, in modo da ottenere una copulazione simultanea (Barka 1960 [3]); i controlli vennero eseguiti inibendo l'enzima con NaF 0,008M, od incubando le sezioni senza substrato.

La rigenerazione della coda negli Urodeli è un fenomeno di particolare interesse, poiché è l'unico caso di ricostituzione completa dell'intero sistema assile nei Vertebrati; il processo riparativo comprende tutti gli organi ed i tessuti presenti nel moncone; l'unica eccezione è rappresentata dalla corda dorsale che è presente nella larva, ma, essendo un organo di importanza funzionale puramente embrionale, non rigenera più, una volta che sia stata asportata (Stefanelli 1959 [4]).

La rigenerazione della colonna vertebrale avviene per condensazione delle cellule mesenchimatiche del blastema, che si aggregano a formare un cilindro precartilagineo, ventralmente al midollo spinale.

L'asse precartilagineo in principio è continuo; solo in un secondo tempo esso appare segmentato.

Questa segmentazione è data dall'alternarsi di cellule circondate da una matrice basofila, che formano una tipica cartilagine ialina, e da cellule di forma affusata, separate da una scarsa sostanza intercellulare non basofila (Holtzer, Holtzer e Avery 1955 [5]).

L'attività fosfatasica dell'asse cartilagineo è limitata alle cellule dei segmenti tipicamente ialini, ed al pericondrio che le circonda, mentre le cellule fusiformi o fibrose dei tratti intersegmentali non sono reattive.

(*) Ricerca eseguita nel centro di Neuroembriologia del C.N.R., presso l'Istituto di Anatomia comparata «G. B. Grassi» dell'Università di Roma.

(**) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1961.

Le fibre muscolari striate, già differenziate, che sono presenti nel moncone, hanno una modica reattività. Accanto ad esse si vedono però delle singole fibre fortemente reattive, per tutta la loro lunghezza o per un certo tratto; esse hanno un aspetto frammentato ed un contorno irregolare.

Infine una forte reattività può essere messa in evidenza in cellule che si trovano sparse tra le cellule connettivali o mesenchimatiche della coda in rigenerazione; alcune di queste cellule hanno nel citoplasma scarsi granuli di pigmento melanico.

Oltre che nel connettivo se ne ritrovano spesso anche nel lume del canale endimale del midollo rigenerante, come è stato già osservato nella Nota precedente [1], e, a volte, anche tra le cellule dello strato basale dell'epidermide.

Alcune di queste cellule hanno una forma irregolarmente rotondeggiante; altre, meno reattive, hanno dei sottili prolungamenti ramificati.

Una parte almeno di queste cellule ha carattere fagocitario, come si è potuto rilevare dai preparati eseguiti con il metodo di Mallory-Azan e dai preparati eseguiti su tritoni iniettati con blu tripan.

La localizzazione dell'attività fosfatasi acida nella rigenerazione della colonna vertebrale mostra una netta relazione con i processi di istogenesi, che dal primitivo abbozzo precartilagineo non metamerico, portano al formarsi di nuclei di cartilagine ialina, che daranno i corpi vertebrali.

Questa distribuzione dell'enzima somiglia a quella osservata dalla Moog (1944) [6] nello sviluppo delle vertebre nell'embrione di pollo.

Come abbiamo già descritto, nel tratto di coda anteriore al rigenerato, coesistono fibre muscolari ad elevata attività fosfatasi e fibre a media attività. Le fibre in via di differenziazione e gli aggregati di mioblasti hanno invece un'attività debolissima.

Le fibre fortemente reattive, che si trovano qua e là, tra le altre debolmente reattive, corrispondono, nei preparati eseguiti con il metodo di Mallory-Azan, a fibre in degenerazione. Esse sono riconoscibili, in questi preparati, per la perdita della striatura e la frammentazione delle miofibrille, per la forma lobata dei nuclei, che a volte presentano addirittura dei fenomeni di picnosi, e per l'irregolarità del contorno esterno.

Si sa che l'amputazione della coda provoca la degenerazione delle fibre striate anche alcuni segmenti a monte del piano di amputazione (Holtzer 1959 [7]). È interessante notare perciò come questo processo degenerativo delle fibre muscolari, dimostrato dalle caratteristiche morfologiche e biochimiche cui abbiamo accennato, sia ancora in atto molto tempo dopo l'amputazione, quando il rigenerato ha già raggiunto una notevole lunghezza.

La muscolatura presenta un gradiente di attività fosfatasi, che va decrescendo in senso prossimo-distale, e che corrisponde al diverso grado di differenziazione delle fibre muscolari rigenerate.

In questo processo di differenziamento non si vede una corrispondenza tra la basofilia citoplasmatica, rivelata nei preparati colorati con il blu di toluidina, e la distribuzione dell'enzima.

Infatti, mentre le fibre muscolari striate già differenziate sono poco o nulla basofile, le fibre in via di differenziazione e gli aggregati di mioblasti hanno una basofilia notevole. In genere invece, la concentrazione di RNA citoplasmatico e l'intensità dell'attività fosfatasi acidica mostrano un evidente parallelo, come avviene ad esempio nelle cellule ghiandolari, nei reticolociti, nelle cellule tumorali (Vorbodt 1958 [8]; Bradfield 1949 [9]; Junquiera 1951 [10]) nei neuroni (Wolff, Kabat e Newmann 1943 [11]; Bodian e Mellors 1945 [12]; Nobuo Shimizu 1950 [13]; La Velle e Liu 1954 [14]; Stefanelli, Cataldi e Ieradi 1961 [15]).

La forte attività delle cellule già identificate come macrofagi nella nota precedente, è stata messa in rapporto ai fenomeni di digestione intracellulare, che sono tipici delle cellule fagocitarie, e che avvengono ad opera degli enzimi idrolitici legati ai lisosomi (De Duve 1959 [16]). La elevata attività fosfatasi acidica è una caratteristica delle cellule del sistema reticolo-endoteliale (Barka, Schaffner e Popper 1961 [17]).

Le altre cellule che si trovano sparse in alcuni tessuti insieme ai macrofagi possono forse essere identificate come melanoblasti in via di differenziazione; esse si distinguono dalle cellule precedentemente descritte per una attività fosfatasi minore e per la presenza di prolungamenti ramificati e sottili. Esse presentano inoltre quantità variabili di pigmento e l'intensità dell'attività fosfatasi sembra essere in relazione inversa alla quantità di pigmento contenuto nella cellula.

CONCLUSIONI. - L'attività fosfatasi acidica, presente durante la rigenerazione della coda del tritone è essenzialmente in relazione con tre processi:

1) degenerazione ed istolisi dei tessuti; 2) proliferazione e migrazione; 3) differenziamento.

1) Durante la fase regressiva, immediatamente susseguente all'amputazione, la fosfatasi acidica presenta una notevole attività (Ghiretti 1950 [18]). Questa attività, correlata con i processi istolitici, prosegue ancora nelle due fasi successive di proliferazione e di differenziamento, nelle fibre muscolari del moncone, in cui siano ancora in atto dei processi di lenta degenerazione.

È presente inoltre nei macrofagi, elementi destinati alla distruzione delle cellule in degenerazione.

2) La fosfatasi acidica ha una chiara relazione anche con i processi costruttivi. Nel sistema nervoso rigenerante, ad esempio, essa appare in forma diffusa e distribuita uniformemente in tutte le cellule della parte più distale, dove sono ancora attivi i processi di proliferazione e migrazione (Bertolini 1961 [1]).

3) Nel periodo successivo l'attività fosfatasi appare legata al processo di differenziazione ed al mantenimento della funzione specifica dei diversi elementi del midollo spinale rigenerato (Bertolini 1961 [1]) ed alla formazione, dal primitivo asse precartilagineo non metamerico, di quei segmenti di cartilagine ialina che daranno i corpi vertebrali.



BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. BERTOLINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (serie 8^a), 30, 943 (1961).
- [2] S. J. HOLT, « Exp. Cell Res. », Suppl. 7, 1 (1959).
- [3] T. BARKA, « Nature », 187, 248 (1960).
- [4] A. STEFANELLI, in *Regeneration in Vertebrates*, ed. C. S. Thornton, Developmental Biology Conference Series 1956, Univ. of Chicago Press (1959).
- [5] H. HOLTZER, S. HOLTZER, e G. AVERY, « J. Morphol. », 96, 145 (1955).
- [6] F. MOOG, « Biol. Bull. », 86, 51 (1944).
- [7] H. HOLTZER, in *Regeneration in Vertebrates*, ed. C. S. Thornton, Developmental Biology Conference Series 1956, Univ. of Chicago Press (1959).
- [8] A. VORBRDGT, « Exp. Cell Res. », 15, 1 (1958).
- [9] J. R. G. BRADFIELD, « Exp. Cell Res. » Suppl. 1, 338 (1949).
- [10] L. C. JUNQUEIRA, « Exp. Cell Res. », 2, 237 (1951).
- [11] A. WOLFF, A. KABAT e E. A. NEWMANN, « Am. Jour. Pathol. », 19, 423 (1943).
- [12] D. BODIAN e R. C. MELLORS, « J. Exp. Med. », 1, 469 (1945).
- [13] N. SHIMIZU, « Jour. Comp. Neurol. », 93, 201 (1950).
- [14] A. LA VELLE, e C. N. LIU, « Ant. Rec. », 119, 305 (1954).
- [15] A. STEFANELLI, E. CATALDI e L. A. IERADI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (serie 8^a), 30, 664, (1961).
- [16] C. DE DUVE, « Exp. Cell Res. », Suppl. 7, 169 (1959).
- [17] T. BARKA, F. SCHAFFNER e H. POPPER, « Laboratory Investig. », 10, 590 (1961).
- [18] F. GHIRETTI, « Experientia », 6, 98 (1950).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

- Fig. 1. - Metamerizzazione dell'asse cartilagineo. L'attività enzimatica è presente nelle zone che daranno i corpi vertebrali. Fosfatasi acida.
- Fig. 2. - Attività enzimatica nella cartilagine ialina e nel pericondrio del futuro corpo vertebrale. Fosfatasi acida.
- Fig. 3. - Reattività delle fibre muscolari: assente nei mioblasti, debole nelle fibre differenziate, forte in quelle parti delle fibre striate che sono ancora in degenerazione. Fosfatasi acida.
- Fig. 4. - Fibre muscolari striate degeneranti della base del rigenerato. Intorno gruppi di mioblasti in differenziazione. Mallory-Azan.
- Fig. 5. - Macrofagi nel lume dell'ampolla apicale; è in atto un processo di fagocitosi a carico di eritrociti e frammenti cellulari. Mallory-Azan.
- Fig. 6. - Elevata attività fosfatasica nei macrofagi. Fosfatasi acida.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta dell'II novembre 1961

Presiede il Presidente GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Matematica. — *La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse.* Nota ^(*) II del Socio straniero OSCAR ZARISKI ^(**).

I. SINGOLARITÀ ISOLATE QUASI-ORDINARIE. — Il primo passo del nostro procedimento d'eliminazione delle singolarità isolate della superficie immersa F consiste nel trasformare F in un'altra superficie dotata di singolarità isolate di natura speciale e relativamente semplice.

Definizione I. — *Un punto singolare isolato P di F dicesi QUASI-ORDINARIO se esistono parametri locali TRASVERSALI x_1, x_2 nel punto P tali che la curva critica locale corrispondente Δ_{x_1, x_2} ha nell'origine $X_1 = X_2 = 0$ un punto doppio ordinario.*

Sia P un punto singolare s -tuplo della superficie F e sia $T: F \rightarrow F'$ la trasformazione localmente quadratica di F , di centro P . Al punto P corrisponderà su F' una curva algebrica E' , e si vede subito che ogni punto di questa curva è di molteplicità $\leq s$ per F' . D'altronde, v'è soltanto un numero finito di punti di E' che sono singolarità isolate di F' (Nota I, Proposizione 2).

Proposizione I. — *Siano x_1, x_2 parametri locali trasversali nel punto P . Se un punto P' di E' è ancora s -tuplo per F' , allora esiste una costante c tale*

(*) Pervenuta all'Accademia il 29 agosto 1961.

(**) I risultati di questa Nota sono stati ottenuti dall'autore nel corso di ricerche fatte sotto gli auspici dello United States Air Force Office of Scientific Research, Air Research and Development Command.

che gli elementi $x'_1 = x_1$, $x'_2 = \frac{x_2}{x_1} - c$ (oppure $x'_1 = \frac{x_1}{x_2} - c$, $x'_2 = x_2$) sono parametri locali trasversali nel punto P' . Inoltre, la curva critica locale $\Delta'_{x'_1, x'_2}$ di F' nel punto P' è costituita da una delle q trasformate quadratiche locali $\varphi(\Delta_{x_1, x_2})$ della curva critica locale Δ_{x_1, x_2} di F nel punto P ($q =$ numero delle tangenti alla curva Δ_{x_1, x_2} nell'origine $X_1 = X_2 = 0$) e - eventualmente - dalla curva fondamentale della trasformazione quadratica φ .

Da questa proposizione (la cui dimostrazione è elementarissima) si ottiene come conseguenza immediata il primo risultato di riduzione a cui abbiamo accennato al principio di questa Nota:

Proposizione 2. - («Preparazione dei punti singolari isolati»). Con successive trasformazioni localmente quadratiche, accentrate in punti singolari isolati, è possibile trasformare la superficie F in una superficie F' tale che ogni punto singolare isolato di F' è un punto singolare quasi-ordinario.

Un'altra conseguenza della Proposizione 1 è la seguente:

Proposizione 3. - Se P è un punto singolare quasi ordinario di F , di molteplicità s , e se un punto P' di $E' (= T(P))$, $T: F \rightarrow F'$ è la trasformazione localmente quadratica di F , di centro P ha ancora molteplicità s (per $F' = T(F)$) ed è punto singolare isolato di F' , allora anche P' è un punto singolare quasi-ordinario di F' .

2. ALCUNE PROPRIETÀ DI PUNTI SINGOLARI QUASI-ORDINARI. - Sia P un punto singolare quasi-ordinario di F , di molteplicità s . Siano x_1, x_2 parametri trasversali nel punto P , tali che la curva critica locale Δ_{x_1, x_2} ha un punto doppio ordinario nell'origine $X_1 = X_2 = 0$. Possiamo allora supporre che Δ_{x_1, x_2} sia data localmente dall'equazione $x_1 x_2 = 0$. Completiamo la coppia $\{x_1, x_2\}$ in un sistema $\{x_1, x_2, z\}$ di coordinate locali nel punto P . Allora z è una funzione algebroide di x_1, x_2 , a s valori z_1, z_2, \dots, z_s . La funzione z può non essere diramata nell'origine $x_1 = x_2 = 0$, ma se lo è allora la curva di diramazione (locale) dev'essere ad ogni modo contenuta nella curva critica locale $x_1 x_2 = 0$. Ne consegue (per risultati ben noti) che ogni ramo z_α della funzione z è una serie di potenze frazionarie di x_1, x_2 (a esponenti che sono numeri razionali non-negativi aventi un commun denominatore). Ora il fatto che Δ_{x_1, x_2} è la curva $x_1 x_2 = 0$ significa che le differenze $z_\alpha - z_\beta$ ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, s$; $\alpha \neq \beta$) non si annullano, nell'intorno di $x_1 = x_2 = 0$, in nessun punto dove le coordinate x_1 e x_2 sono tutte e due differenti da zero. L'analisi di questa proprietà delle serie frazionarie $z_\alpha - z_\beta$ porta alla proposizione seguente:

Proposizione 4. - Sostituendo eventualmente la funzione z con $z - g(x_1, x_2)$, dove $g(x_1, x_2)$ è una certa serie di potenze INTERE di x_1, x_2 , che si annulla nell'origine $x_1 = x_2 = 0$, e ordinando i rami z_1, z_2, \dots, z_s di z in un modo conveniente, si può supporre che le serie z_α abbiano la forma seguente:

$$(1) \quad z_\alpha = x_1^{\lambda_1} x_2^{\lambda_2} G_\alpha(x_1, x_2), \quad \alpha = 1, 2, \dots, s,$$

dove λ_1, λ_2 sono numeri razionali non-negativi, tali che $\lambda_1 + \lambda_2 \geq 1$, e dove le $G_\alpha(x_1, x_2)$ sono serie di potenze frazionarie. Inoltre $G_i(0, 0) \neq 0$.

Definizione 2. — Un punto singolare isolato P , di molteplicità s , dicesi STRETTAMENTE ISOLATO se P non appartiene a nessuna curva s -tupla di F . Nel caso contrario si dirà che P è DEBOLMENTE ISOLATO.

Con riferimento alla Proposizione 4 e alle notazioni ivi introdotte, si trova facilmente il risultato seguente:

Proposizione 5. — Sia P un punto singolare quasi-ordinario, di molteplicità s . Allora:

- a) P è strettamente isolato quando, e solo quando, $\lambda_1 < 1$ e $\lambda_2 < 1$.
- b) Se P è debolmente isolato e se indichiamo con C_s la curva s -tupla di F , allora i rami irriducibili della C_s nel punto P appartengono alla coppia (γ_1, γ_2) , dove γ_i è la curva analitica definita dalle equazioni $x_i = z = 0$, e precisamente γ_i è un ramo di C_s quando e solo quando $\lambda_i \geq 1$. (Ne segue che C_s ha in P o un punto semplice o un punto doppio ordinario).

3. RISULTATI LOCALI DI RIDUZIONE DI SINGOLARITÀ QUASI-ORDINARIE. — Indichiamo con $\lambda(P)$ la somma $\lambda_1 + \lambda_2$ degli esponenti che figurano nell'equazione (1) (P è un punto singolare isolato, quasi-ordinario, di molteplicità s).

Consideriamo prima il caso in cui P è strettamente isolato. Sia $T: F \rightarrow F'$ la trasformazione localmente quadratica, di centro P .

Proposizione 6.

- a) Se $\lambda(P) = 1$ allora ogni punto di F' che corrisponde a P è di molteplicità minore di s .
- b) Se $\lambda(P) > 1$ allora vi sono al più due punti P' di F' corrispondenti a P e aventi molteplicità s , e per ognuno di questi punti (che sono ancora quasi-ordinari, per la Proposizione 3, e ovviamente ancora strettamente isolati) si ha $\lambda(P') < \lambda(P)$.

Occupiamoci adesso del caso in cui P è debolmente isolato. Per la Proposizione 5, parte b), la dilatazione monoidale $T: F \rightarrow F'$ di centro C_s è una trasformazione elementare nell'intorno di P (per il momento il comportamento di T fuori di P non c'interessa). Orbene, si dimostra facilmente la proposizione seguente:

Proposizione 7. — Se un punto P' dell'insieme (finito) $T(P)$ è ancora s -tuplo per F' ed è punto singolare isolato, allora P' è ancora quasi-ordinario

4. LO SCHEMA FINALE DELLA RISOLUZIONE DELLE SINGOLARITÀ ISOLATE DELLE SUPERFICIE IMMERSE. — Basandoci sui risultati della Nota I e sui risultati precedenti della Nota presente possiamo adesso indicare con precisione le tappe successive del nostro metodo di risoluzione delle singolarità isolate della superficie immersa F .

A) Indichiamo con $\sigma(F)$ il massimo delle molteplicità dei punti singolari isolati di F , e sia $s = \sigma(F) > 1$. L'intero $\sigma(F)$ non viene aumentato se si applicano a F trasformazioni elementari. Per la Proposizione 2, noi possiamo trasformare la F con successive trasformazioni localmente quadratiche, accentrate in punti singolari isolati della massima molteplicità s , in una superficie F' tale che si verifichi uno dei due casi seguenti: (a) $\sigma(F') < \sigma(F)$;

(b) $\sigma(F') = \sigma(F)$ e tutti i punti singolari isolati di F' , di molteplicità massima $\sigma(F) (= s)$, sono quasi-ordinari.

Nel caso (a) abbiamo già una effettiva riduzione dei punti singolari isolati di F . Occupiamoci adesso del caso (b).

B) Nel caso (b), il nostro prossimo compito è quello di eliminare i punti singolari isolati di F' che hanno la massima molteplicità s e che sono debolmente isolati (vedi Definizione 2). Più precisamente, faremo vedere che con trasformazioni elementari successive aventi come centro curve s -tuple, e quindi prive di punti fondamentali, si può trasformare F' in una superficie F'' tale che $\sigma(F'') \leq \sigma(F')$ e - nell'ipotesi che $\sigma(F'') = \sigma(F') (= s)$ - che i punti singolari isolati di F' , di molteplicità s , siano quasi ordinari E STRETTAMENTE ISOLATI. A questo scopo, consideriamo la curva s -tupla C'_s di F' . Siccome $s = \sigma(F')$, ogni punto di C'_s è s -tuplo. I punti di C'_s che non sono singolarità isolate sono punti semplici di C'_s . (Nota I, Proposizione 2, parte (b)). I punti di C'_s che sono singolarità isolate sono quasi ordinari e quindi sono o punti semplici o punti doppi ordinari di C'_s (Proposizione 5, parte (b)). Ne segue che la dilatazione monoidale $T' : F' \rightarrow F'$ accentrata in C'_s è una trasformazione elementare (Nota I, Definizione 2). Sia \bar{P}' un punto singolare isolato di F' , di molteplicità s , e sia P' il punto corrispondente di F' . Se non è $P' \in C'_s$, allora T' è biregolare in P' , e \bar{P}' è dunque quasi-ordinario e strettamente isolato. Se $P' \in C'_s$, allora P' dev'essere una singolarità isolata (Nota I, Proposizione 5) e quindi quasi-ordinaria (debolmente isolata). Ne segue, per la Proposizione 7, che anche \bar{P}' è un punto singolare quasi-ordinario. Siccome T' è priva di punti fondamentali, ogni curva irriducibile s -tupla di \bar{F}' può corrispondere solo a una curva irriducibile s -tupla di F' . Dunque, se esistono ancora su \bar{F}' punti singolari isolati \bar{P}' di molteplicità s , che sono debolmente isolati, allora almeno una componente irriducibile della curva $T'(C'_s)$ deve ancora essere s -tupla per \bar{F}' . Ripetendo lo stesso procedimento a partire di \bar{F}' e ricordando quanto si è detto nella Nota I sull'argomento di riduzione di singolarità non-isolate (Nota I, Proposizione 5), si conclude che si arriverà finalmente a una superficie F'' priva di curve s -tuple, e questa superficie soddisferà a tutte le condizioni dell'enunciato.

C) Se $\sigma(F'') < \sigma(F') (= \sigma(F) = s)$ allora abbiamo effettuato una riduzione. Se $\sigma(F'') = s$, allora tutti i punti singolari isolati di F'' , di molteplicità s , sono quasi-ordinari e strettamente isolati. La prossima - e ultima - tappa del nostro procedimento consiste nell'applicare a F'' trasformazioni successive localmente quadratiche, accentrate in punti singolari isolati di molteplicità s . Per la Proposizione 6 della presente Nota si otterrà, dopo un numero finito di tali trasformazioni, una superficie (immersa) F''' tale che $\sigma(F''') < s$.

Come conseguenza delle tappe A), B) e C) si otterrà finalmente una superficie immersa \bar{F} priva di punti singolari isolati. A questa superficie possiamo applicare la conclusione finale della Nota I (vedi Nota I, l'enunciato che segue immediatamente la Proposizione 5).

Questo completa la risoluzione delle singolarità di F per mezzo di trasformazioni elementari.

Geofisica. — *Rilievo gravimetrico della città di Roma.* Nota (*) del Socio G. BOAGA (**).

L'Istituto di Geofisica mineraria dell'Università di Roma, la Sezione Geofisica del Servizio geologico d'Italia e alcuni altri Enti hanno eseguito in questi ultimi vent'anni attorno alla città di Roma numerosissime determinazioni di gravità relativa mettendo in luce interessanti motivi strutturali. Rimaneva però scoperto tutto il territorio occupato dalla città (circa 15.400 ettare) e l'Istituto di Geodesia e Topografia dell'Università di Roma, in collaborazione con la Sezione geofisica dianzi ricordata — in analogia a quanto fatto a Milano ⁽¹⁾ — ha voluto colmare questa lacuna, istituendo nella stessa città di Roma una serie di caposaldi gravimetrici fondamentali, in modo da stabilire una *rete principale* da servire di base ai successivi rilievi di dettaglio.

Il rilievo gravimetrico venne effettuato dal dott. G. Tribalto, dal dott. A. Motta e dall'ing. E. Terrana con un gravimetro « Western » in precedenza studiato ⁽²⁾ e impiegato per altre osservazioni ⁽³⁾. La costante moltiplicativa dello strumento venne determinata e controllata durante il periodo di lavoro sulla *base* gravimetrica Roma-Monte Cavo, con numerosi caposaldi intermedi; lo strumento non presenta deriva e con esso si possono effettuare letture molto spinte, dell'ordine di una o due unità della seconda cifra decimale del milligal ($1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$), seguendo nei lavori di campagna il metodo consigliato dalla « Commissione Geodetica Italiana », lungo perimetri di figure chiuse, generalmente triangoli o quadrilateri.

I caposaldi fondamentali in numero di 12 e distribuiti come appare nella fig. 1, sono stati scelti nelle vicinanze dei caposaldi delle livellazioni geometriche di precisione effettuate recentemente in Roma sia dall'Istituto Geografico Militare (I.G.M.), sia dalla Direzione Generale del Catasto (D.G.C.) per consentire di ottenere con buona precisione le quote delle singole stazioni gravimetriche, utilizzando livelli a cannocchiale e con una sola stazione (possibilmente).

Una prima e provvisoria compensazione delle differenze gravimetriche riscontrate nelle singole tratte ($h \cdot k$) è stata compiuta distribuendo su di esse gli errori di chiusura dei poligoni in funzione del tempo, in quanto le

(*) Presentata nella seduta dell'11 novembre 1961.

(**) † il 17 novembre 1961.

(1) Cfr. L. SOLAINI e M. CUNIETTI, *Rilievo gravimetrico del Comune di Milano*, in « Rivista di Geofisica Applicata », Anno XII.

(2) Cfr. G. BOAGA e G. TRIBALTO, *Relazione sulle prime operazioni col gravimetro W.G.C.*, in « Quaderni (n. 1) del Servizio Geologico d'Italia ».

(3) Cfr. Verbalì delle Riunioni della « Commissione Geodetica Italiana » a partire dalla 50ª riunione.

letture col gravimetro possono essere influenzate dal suo trasporto in auto più o meno lungo da una stazione alla successiva, dalla temperatura, da altre cause accidentali, che possono ovviamente modificare lo stato fisico dello strumento da una all'altra stazione. Poiché le tratte furono osservate più volte si determinarono per ciascuna i rispettivi valori medi; tali valori riportati nella Tabella I sono stati considerati come valori provvisori.

Successivamente si effettuò la compensazione rigorosa con il metodo dei minimi quadrati tenendo conto delle condizioni imposte dalla conformazione geometrica della rete (vedi fig. 1) scomponendo la figura in due parti: la prima formata di triangoli 1.2.3. — 1.3.4. — 1.4.5. — 1.5.6. — 1.6.7. — 1.7.8. e la seconda dal quadrilatero 1.2.3.9. (con i due lati 1.2. e 2.3. già compensati), dai triangoli 1.9.10. — 1.10.11. — 1.11.12. e dal triangolo 1.2.11. sovrapposto.

Le equazioni di condizione per la prima parte sono 6 con 13 incognite ($x_{h,k}$). I residui v_{hk} di dette equazioni risultano (in milligal) degli importi: + 0,016; + 0,015; — 0,029; + 0,004; — 0,002; + 0,011. Quelle invece della seconda parte sono ancora 6, ma con 10 incognite. I residui di quest'ultime equazioni sono rispettivamente:

$$+ 0,025 \quad ; \quad + 0,012 \quad ; \quad - 0,44; \quad + 0,070 \quad ; \quad + 0,008 \quad ; \quad 0,000.$$

I valori dei *correlativi* dei due corrispondenti *sistemi normali* sono risultati ordinatamente degli importi:

I sistema	II sistema
— 0,0072	— 0,0251
— 0,0055	— 0,0233
+ 0,0083	+ 0,0184
+ 0,0014	— 0,0258
— 0,0001	— 0,0735
— 0,0037	— 0,0137

Si giunse così alle correzioni $x_{h,k}$ per le tratte ($h \cdot k$), i cui valori sono riportati nella Tabella I. Nell'ultima colonna di detta tabella sono trascritti i valori compensati delle varie differenze corrispondenti alle varie tratte considerate.

Nella Tabella II sono invece riportati i valori delle *gravità osservate* g nelle singole stazioni, con provenienza dal valore

$$g_1 = 980,363 \cdot 38 \text{ Gal}$$

(riferimento: sistema di Potsdam), che compete al caposaldo 1 istituito all'esterno del Servizio Geologico d'Italia (Largo di Santa Susanna).

Si deve notare che in queste misure è lecito trascurare l'effetto dovuto alla *attrazione lunisolare*, perché i vari collegamenti sono stati realizzati in doppio modo (andata e ritorno) e per diverse volte, in un tempo relativamente breve.

TABELLA I.

Differenze gravimetriche.

Tratte (<i>h.k</i>)	Differenze osservate in milligal $g_k - g_h$	Correzioni in milligal $x_{h,k}$	Differenze compensate in milligal $\delta_{h,k} = g_k - g_h + x_{h,k}$
(1.8)	+ 10,239	— 0,007	+ 10,232
(8.7)	— 11,904	— 0,007	— 11,911
(7.1)	+ 1,681	— 0,002	+ 1,679
(7.6)	+ 0,653	— 0,005	+ 0,648
(6.1)	+ 1,043	— 0,013	+ 1,030
(6.5)	+ 0,614	+ 0,008	+ 0,622
(5.1)	+ 0,400	+ 0,007	+ 0,407
(5.4)	— 1,991	+ 0,001	— 1,990
(4.1)	+ 2,395	+ 0,001	+ 2,396
(4.3)	+ 1,444	0,000	+ 1,444
(3.1)	+ 0,949	+ 0,004	+ 0,953
(3.2)	+ 0,596	— 0,004	+ 0,592
(2.1)	+ 0,364	— 0,004	+ 0,360
(1.12)	— 9,719	— 0,025	— 9,744
(11.1)	+ 1,718	+ 0,025	+ 1,743
(12.11)	+ 8,026	— 0,025	+ 8,001
(10.1)	— 0,293	+ 0,005	— 0,288
(11.10)	+ 2,023	+ 0,009	+ 2,032
(9.1)	— 3,145	+ 0,044	— 3,101
(10.9)	+ 2,808	+ 0,005	+ 2,813
(9.3)	+ 4,027	— 0,026	— 4,053
(11.2)	+ 1,458	— 0,074	+ 1,384
(9.11)	— 4,831	— 0,014	— 4,845

Come appare dalla terza colonna della Tabella I le correzioni ottenute per le varie « tratte » risultano dell'ordine degli errori medi conseguiti nelle varie misurazioni, fatta eccezione per due tratte: le (2.11) e (2.9), dove le correzioni risultano rispettivamente di 74 e 44 milionesimi di Gal.

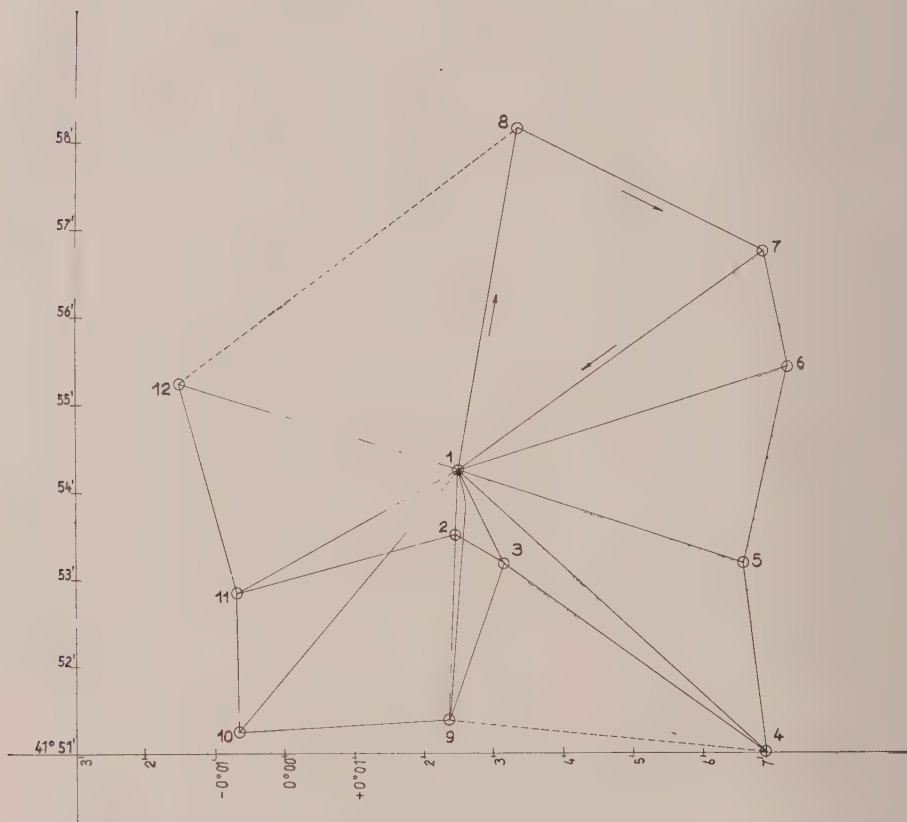


Fig. 1. - Distribuzione dei caposaldi gravimetrici fondamentali e loro collegamenti.

Indicando con q il numero delle equazioni di condizione, l'errore medio dell'unità di peso, cioè quello di un collegamento, espresso dalla

$$\pm \sqrt{(\sum x_{hk}^2)^2 : q}$$

con x_{hk} le correzioni i cui valori sono trascritti nella terza colonna della Tabella I, risulta per il primo blocco dell'importo $\pm 0,008$ mgal e per il secondo $\pm 0,041$ mgal. Mediando i due valori, attribuendo peso 25 al primo e peso 1 al secondo si trae

$$\pm 0,016 \text{ mgal}$$

corrispondente all'incirca alla media dei valori assoluti delle x_{hk} che è 0,013 mgal. Il valore dell'errore quadratico medio di una tratta, definito dalla

$$\pm \sqrt{(\sum x_{hk}^2) : n}$$

con n numero delle tratte risulta dell'importo $\pm 0,021$ mgal e finalmente l'errore medio dell'unità di peso esteso complessivamente a tutti e due i

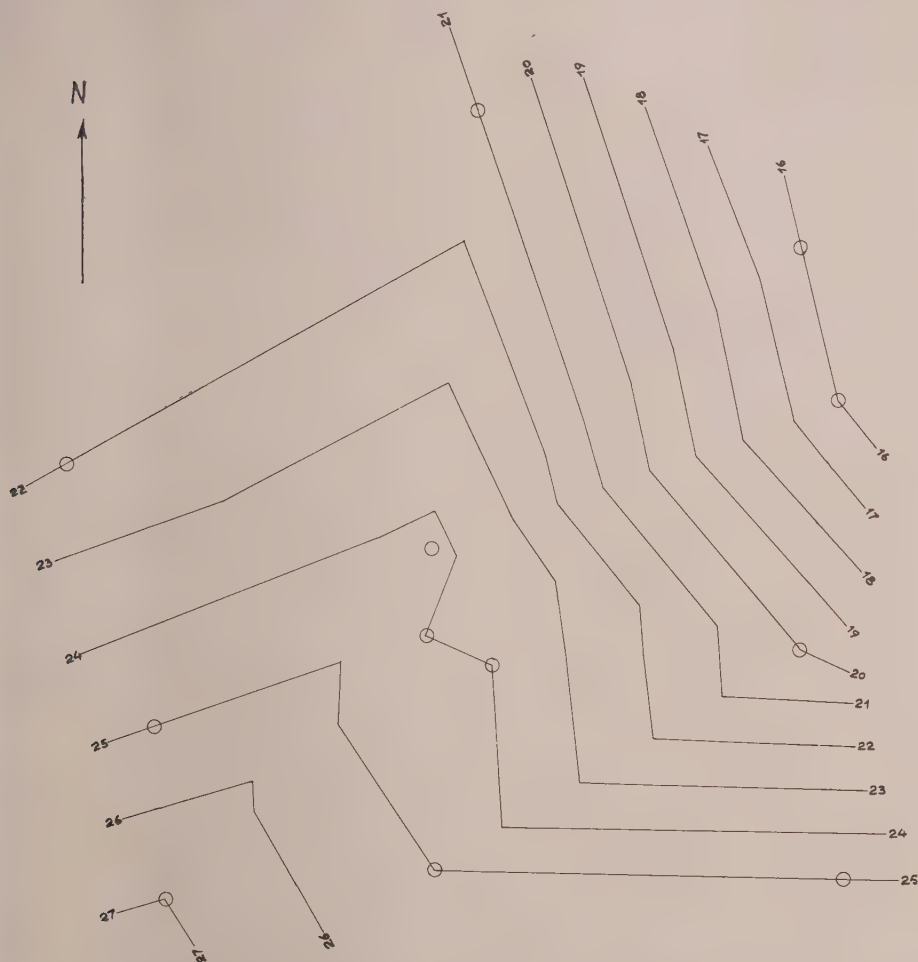


Fig. 2. - Shema delle isogamme positive di Bouguer (equidistanza 1 milligal).

gruppi di correzioni ($q = 12$) risulta dell'importo

$$\pm 0,030 \text{ mgal}$$

in equilibrio con le possibilità strumentali. Si può anche osservare che con i valori delle correzioni x_{hk} trascritte nella Tabella I tutte le equazioni di condizione risultano soddisfatte.

TABELLA

N.	Caposaldi	Quote in metri Q	Latitudini φ	Longitudini λ	Gravità osservata e compensata g in Gal 980,
1	Servizio Geologico (cap. esterno) .	54,20	41°54'15''	+ 0°02'25''	363,38
2	Facoltà Ingegneria (cap. esterno) .	50,30	41.53.33	+ 0.02.24	363,02
3	Obelisco S. Giovanni (cap. D.G.C. presso la fontana)	46,89	41.53.10	+ 0,03,08	362,42
4	Via Appia-Sottopassaggio Roma, Napoli (cap. I.G.M. XVIII). . .	46,83	41.51.02	+ 0.06.52	360,98
5	Via Collatina, angolo Via Prene- stina (cap. I.G.M. XIII)	27,54	41.53.10	+ 0.06.33	362,97
6	Via Tiburtina Km 9,100 (cap. D.G.C. n. 184)	28,10	41.55.24	+ 0.07.07	362,35
7	Via Nomentana -- Bivio Settebagni (cap. D.G.C. n. 170)	41,77	41.56.44	+ 0.06.49	361,70
8	Via Salaria Km 10 (cap. D.G.C. n. 170)	18,22	41.58.07	+ 0.03.14	373,61
9	Via Cristoforo Colombo -- Case INCIS (cap. D.G.C. n. 303) . . .	23,38	41.51.19	+ 0.02.20	366,48
10	La Parrocchietta (cap. I.G.M. LXV)	43,20	41.51.13	— 0.00.41	363,60
11	Via della Nocetta, Vigna Cavallazzi (cap. I.G.M. LIX)	52,20	41.52.47	— 0.00.42	361,63
12	Via Pineta Sacchetti, Asilo Cele- stina Donati (cap. D.G.C. n. 123)	94,21	41.55.12	— 0.01.33	353,63

di gravimetrici.

Stazione di Faye — g in milligal	Gravità ridotta g_0 in Gal 980,	Riduzione di Bouguer $g_0'' - g_0$ in milligal	Gravità ridotta g_0'' in Gal 980,	Gravità normale γ in Gal 980,	Anomalie di Faye $g_0 - \gamma$ in milligal	Anomalie di Faye-Bouguer $g_0'' - \gamma$ in milligal
16,729	380,111	— 4,990	375,121	350,522	+ 29,59	+ 24,60
15,522	378,544	— 4,630	373,914	349,478	+ 29,08	+ 24,43
14,470	376,899	— 4,316	372,583	348,908	+ 27,99	+ 23,67
14,452	375,438	— 4,311	371,127	345,719	+ 29,72	+ 25,41
8,498	371,473	— 2,535	368,938	348,908	+ 22,56	+ 20,03
8,671	371,023	— 2,587	368,436	352,245	+ 18,78	+ 16,19
12,890	374,593	— 3,845	370,748	354,231	+ 20,36	+ 16,52
5,623	379,237	— 1,677	377,560	356,303	+ 22,93	+ 21,26
7,215	373,698	— 2,152	371,546	346,131	+ 27,57	+ 25,41
13,332	377,002	— 3,976	373,026	345,992	+ 31,01	+ 27,03
16,109	377,748	— 4,805	372,943	348,326	+ 29,42	+ 24,62
29,073	382,711	— 8,672	374,039	351,948	+ 30,76	+ 22,09

Ai valori delle *gravità osservate* sono state apportate successivamente le consuete *riduzioni di Faye* (in aria libera) e di *Bouguer* (senza la correzione topografica) definite rispettivamente dalle:

$$g_0 - g = + \frac{2g}{R} \cdot Q = [+ 3086 \cdot 10^{-7} \cdot Q^{(m)}] \text{ Gal}$$

$$g'' - g_0 = - \frac{3}{4} \cdot \frac{\delta}{\delta_m} (g_0 - g) = [- 920,5 \cdot 10^{-7} \cdot Q^{(m)}] \text{ Gal}$$

dove $Q^{(m)}$ rappresenta la quota della stazione espressa in metri, δ densità media superficiale alla quale è stato attribuito il valore 2,2 per tutte le stazioni, δ_m densità media terrestre (5,52), g gravità ed R raggio medio terrestre. I coefficienti numerici delle formule richiamate sono state ottenute attribuendo a g ed R il valore medio in corrispondenza dell'ellissoide internazionale di riferimento per le misure geodetiche.

I risultati di tutti questi calcoli - effettuali dall'ing. dott. U. Giannoni, Assistente di ruolo presso l'Istituto di Geodesia e Topografia della Facoltà di Ingegneria di Roma - sono raccolti nella Tabella II, dove si è creduto opportuno anche aggiungere oltre al numero delle stazioni e le loro denominazioni monografiche, le coordinate geografiche con riferimento a Roma (Monte Mario, nuova determinazione, e all'ellissoide internazionale, rilevate dalla Carta al 20.000 dello I.G.M. [edizione recente] ed i valori delle corrispondenti *gravità normali* ricavati da valori tabulati⁽⁴⁾, con applicazione della formula internazionale proposta nel 1930 da G. Cassinis ed accolta dalla Associazione geodetica internazionale appartenente all'Unione geodetica e geofisica internazionale, ossia:

$$\gamma = (980,632.272 - 2,586.157 \cos 2\varphi + 0,002.885 \cos 4\varphi) \text{ Gal.}$$

Nelle ultime due colonne della medesima Tabella II sono riprodotte le *anomalie gravimetriche di Faye e di Bouguer*. Tali anomalie mettono in luce, in *prima approssimazione*, l'andamento della topografia sotterranea della città di Roma.

Il rilievo che si presenta - rilievo di prim'ordine - è stato già completato con un rilievo di dettaglio, comprendente oltre 220 stazioni. I relativi calcoli di compensazione, di riduzione, ecc. che sono in via di esecuzione daranno la possibilità di interessanti deduzioni. Si può però e fino da questo momento osservare che, come risulta dalla Tabella II e dalla fig. 2 dove è schematizzato l'andamento delle isogamme il campo gravimetrico della città di Roma, presenta anomalie di Faye e di Bouguer sempre positive accompagnate da una decisa diminuzione del gradiente gravimetrico lungo la direttrice sud-ovest, nord-est, complessivamente di 11 milligal.

Lo studio «regionale» che si intende effettuare appena si avranno a disposizione i risultati dei calcoli per le stazioni di dettaglio delineerà con più particolari l'importante fenomeno ora riscontrato.

(4) Cfr. A. SCHLEUSENER, *Tafeln der Internationalen Normalschwere*, Deutsche Geodätische Kommission, München 1958.

Chimica macromolecolare. — *Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da VCl_3 nella polimerizzazione di diolefine coniugate* (*). Nota di GILIO NATTA, LIDO PORRI, ANTONIO CARBONARO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In precedenti lavori [1, 2] è stato riferito sulla polimerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 mediante sistemi catalitici eterogenei ottenuti da alluminio alchili e tricloruro di vanadio. I polimeri forniti da tali sistemi sono altamente cristallini e sono costituiti quasi esclusivamente da unità 1,4 trans; i polimeri del pentadiene sono inoltre caratterizzati dal fatto che presentano un ordinamento isotattico delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari.

Non si avevano elementi, finora, per stabilire quale influenza esercitasse, sulla stereospecificità di questi catalizzatori nella polimerizzazione delle diolefine, la presenza di una superficie catalitica eterogenea: non si conosceva, in particolare, se l'eterogeneità del catalizzatore fosse condizione necessaria oppure no, per ottenere polimeri delle diolefine costituiti da unità 1,4 trans.

Recentemente sono stati ottenuti, dal vanadio tricloruro, catalizzatori di nuovo tipo, che sono solubili nel mezzo di polimerizzazione. Tali catalizzatori sono stati preparati per reazione tra $Al(C_6H_5)_2Cl$ e un complesso solubile del VCl_3 con una base di Lewis, per esempio tetraidrofurano. La base di Lewis ha la funzione di solubilizzare il VCl_3 . La possibilità di ottenere catalizzatori omogenei dal VCl_3 presenta un certo interesse, poiché, attraverso un confronto tra i risultati ottenuti nella polimerizzazione delle diolefine con questi catalizzatori e rispettivamente con quelli eterogenei a base di VCl_3 cristallino, è possibile dedurre qualche informazione circa l'influenza che esercita la superficie del VCl_3 cristallino sulla stereospecificità.

In questa Nota riferiamo sulla polimerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 mediante il sistema omogeneo preparato da $Al(C_6H_5)_2Cl$ e il tetraidrofuranato del VCl_3 . Tale complesso del VCl_3 è stato preferito, per uno studio sistematico, a causa della sua facilità di preparazione, ma è stato constatato che anche complessi del VCl_3 con altre basi di Lewis ($P(C_6H_5)_3$, ammine terziarie) danno risultati analoghi.

Ci limitiamo ad esaminare la stereospecificità del processo di polimerizzazione, senza prendere in considerazione le differenze di carattere cinetico che esistono tra il sistema qui esaminato e i sistemi eterogenei a base di VCl_3 cristallino. Riportiamo anche un esame della reazione di formazione del catalizzatore omogeneo.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Sez. I.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

ESAME DEL SISTEMA CATALITICO OMOGENEO OTTENUTO
DA $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ E $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Una soluzione di $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in un solvente idrocarburico aromatico reagisce prontamente con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ impiegato in eccesso (rapp. molare $\text{Al/V } 5 \div 50$ circa) per dare una soluzione di colore marrone chiaro, la quale presenta attività catalitica nella polimerizzazione di alcune diolefine coniugate. Dalla soluzione così ottenuta, lasciata a temperatura ambiente, comincia a separarsi, già dopo 15-20', un precipitato pulverulento di colore nocciola chiaro, facilmente alterabile all'aria ed all'umidità. Il precipitato, analizzato dopo filtrazione sotto N_2 , lavaggio con benzolo anidro ed essiccamento, risulta costituito per circa il 90% da V, Cl, Al; il rapporto (in grammi, atomo) V:Cl risulta circa 1:2,1 e quello V:Al circa 1:0,1.

È pertanto da ritenere che il precipitato sia sostanzialmente costituito da VCl_2 , contenente occlusi o chemiadsorbiti composti di alluminio, come $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o anche $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ formatosi durante la preparazione del catalizzatore.

La formazione di VCl_2 avviene verosimilmente attraverso una alchilazione del VCl_3 da parte dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, con formazione di un composto intermedio contenente un legame V—C, poco stabile a temperatura ambiente.

Qualche informazione circa la natura del complesso catalitico che si ottiene da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ si può dedurre dalle seguenti constatazioni sperimentali: a) la soluzione limpida che si forma per reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ha attività catalitica; b) quando dalla soluzione, lasciata a se stessa a temperatura ambiente, comincia a precipitare VCl_2 , l'attività catalitica comincia a declinare fino a scomparire quasi completamente, all'aumentare del precipitato col tempo.

Queste constatazioni suggeriscono la seguente ipotesi: il catalizzatore è un complesso solubile che contiene alluminio e vanadio, in cui il vanadio ha valenza formale 3 e contiene un legame V—C. Nel catalizzatore cioè esisterebbe il raggruppamento $\text{V} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$ complessato col composto alluminio

organico. Niente di preciso si conosce circa la struttura di tali complessi. La rottura del legame V—C ⁽¹⁾ porta alla separazione di una fase solida costituita da VCl_2 , che contiene occluse o chemiadsorbite piccole quantità di alluminio cloroalchili; contemporaneamente si ha perdita dell'attività cata-

(1) I radicali che si liberano nella rottura dei legami V—C possono funzionare da iniziatori di polimerizzazione nel caso di monomeri (per esempio cloruro di vinile) che presentano notevole reattività verso i radicali liberi. Nel nostro caso non si può attribuire la polimerizzazione del butadiene ad una iniziazione radicalica, come dimostra l'elevata purezza sterica del polimero ottenuto. La polimerizzazione radicalica del butadiene fornisce infatti un polimero amorfo che contiene non più di 80% circa di unità 1,4 trans.

litica, almeno nella polimerizzazione delle diolefine coniugate. Se ne dedurrebbe che, nel caso di questi catalizzatori omogenei, l'attività catalitica sia connessa con la presenza di un legame V—C. Questa interpretazione renderebbe conto, tra l'altro, del fatto che mantenendo la soluzione catalitica a temperatura ambiente, il catalizzatore perde rapidamente di attività, mentre lasciando la soluzione a bassa temperatura il catalizzatore mantiene la sua attività più a lungo (Tabella I, prove 4 e 5); è infatti ben noto [3] che la stabilità dei legami metallo di transizione-carbonio di un gruppo alchilico aumenta col diminuire della temperatura. È probabile che proprio sul legame V—C presente nel complesso catalitico cresca la catena polimerica. Risultati di polimerizzazioni effettuate impiegando $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ contenente C^{14} hanno fornito polimeri in cui è presente carbonio radioattivo. Tale fatto sperimentale, che è in accordo con l'ipotesi che la prima unità monomerica si inserisca sul legame V—C, non può tuttavia, di per sé, costituire una conferma di tali ipotesi.

RISULTATI DELLE POLIMERIZZAZIONI.

Alcuni risultati tipici di polimerizzazioni del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 col sistema catalitico omogeneo preparato per reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ sono riportati in Tabella I. Tali risultati possono essere riassunti come segue:

a) Dal butadiene si ottengono polimeri a concatenamento essenzialmente 1,4 trans ($> 99\%$), altamente cristallini. Gli spettri IR ed ai raggi X di tali polimeri sono identici a quelli, già da noi pubblicati in precedenti lavori [1], del polibutadiene 1,4 trans ottenuto con i catalizzatori eterogenei (per esempio col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$).

Poiché il polibutadiene 1,4 trans, quando ha peso molecolare elevato (dell'ordine di qualche decina di migliaia), è poco solubile a temperatura ambiente nei solventi idrocarburici, esso precipita nel corso della polimerizzazione. Può perciò sorgere il dubbio che, pur impiegando un catalizzatore inizialmente omogeneo, la polimerizzazione possa avvenire nelle condizioni ordinarie in fase eterogenea; il catalizzatore infatti, rimanendo legato alle catene polimeriche in accrescimento, potrebbe in realtà agire su di un substrato costituito dai cristalli del polimero insolubile e questo fatto potrebbe influenzare la stereospecificità del processo di polimerizzazione. È possibile tuttavia, per esempio operando a basso rapporto monomero/catalizzatore ed a brevi tempi di reazione (Tabella I, prova 3), condurre la polimerizzazione in modo tale da ottenere un polibutadiene a peso molecolare non elevato, cosicché esso risulti completamente disciolto nel solvente aromatico di polimerizzazione. Anche il polimero solubile ottenuto in queste condizioni sperimentali risulta costituito quasi esclusivamente da unità 1,4 trans ($> 99\%$). Ciò permette di affermare che il sistema catalitico da noi usato fornisce polimeri del butadiene cristallini a concatenamento 1,4 trans, anche

quando la polimerizzazione è condotta in fase perfettamente omogenea. Sebbene i polibutadieni ottenuti con catalizzatori omogenei od eterogenei a base di VCl_3 risultino identici all'esame IR e con i raggi X, differenze tra i due tipi di polimero esistono probabilmente per quanto riguarda altre loro caratteristiche, per esempio la distribuzione dei pesi molecolari. L'esame di tali caratteristiche esce però dai limiti di questa Nota.

b) Nel caso del pentadiene-1,3 solo l'isomero trans polimerizza. È necessario un monomero molto puro per avere rese apprezzabili in polimero e per ottenere prodotti a peso molecolare elevato. I polimeri che si ottengono sono amorfi e completamente solubili nel mezzo di polimerizzazione. Lo spettro IR dei polimeri allo stato solido è eguale a quello dei polimeri fusi od in soluzione; in tale spettro è presente una banda intensa a $10,35 \mu$, caratteristica dei doppi legami interni di tipo trans, mentre sono assenti sia la banda caratteristica dei doppi legami interni di tipo cis (che dovrebbe cadere nella zona tra 13 e 14μ) che la banda caratteristica dei vinili (che dovrebbe cadere intorno a 11μ).

La banda a $10,35 \mu$ è comune sia alle unità 1,4 trans che alle unità 1,2 ⁽²⁾; infatti anche le unità 1,2 presentano, nella catena laterale, un doppio legame interno, che in questo caso non può essere che di tipo trans, poiché solo l'isomero trans polimerizza con i catalizzatori qui esaminati.

I due tipi di concatenamento (1,4 trans ed 1,2) si differenziano tuttavia per la differente posizione della banda del metile nella zona a $7,25 \div 7,30 \mu$; tale banda cade a $7,29$ nel caso di unità 1,4 ed a $7,26 \mu$ nel caso di unità 1,2 ⁽³⁾. Nello spettro IR dei polipentadieni qui esaminati, operando ad alta risoluzione (ottica in CaF_2), appaiono, ben distinte, una banda a $7,26 \mu$ ed una a $7,29 \mu$ e ciò indica che in tali polimeri sono presenti i due tipi di unità, 1,4 trans ed 1,2.

Una analisi esatta della composizione del polimero non è stata finora possibile; tuttavia dall'intensità delle bande a $7,26$ e $7,29 \mu$, tenuto conto dell'intensità di tali bande nei polipentadieni tutti 1,4 e nei polipentadieni prevalentemente 1,2, si può ritenere in via approssimata che nei polimeri qui considerati le unità 1,4 trans siano leggermente prevalenti rispetto alle unità 1,2.

Si può pertanto concludere che il catalizzatore omogeneo ottenuto da $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $VCl_3 \cdot 3C_4H_8O$ fornisce polimeri del pentadiene amorfi, costituiti da miscele di unità 1,2 ed 1,4 trans. Alla presenza contemporanea nelle singole catene di tali differenti unità è da attribuire l'assenza di cristallinità in questi polimeri.

(2) Indichiamo con unità 1,2 quelle derivanti dalla polimerizzazione del legame vinilico del pentadiene-1,3; alcuni Autori indicano tali unità come 3,4, considerando il pentadiene come 1-metil butadiene-1,3.

(3) Tali dati sono stati dedotti dall'esame di polipentadieni tutti 1,4 (per esempio polipentadiene 1,4 trans isotattico) e di polipentadieni prevalentemente 1,2; sull'ottenimento di questi ultimi polimeri sarà riferito in un successivo lavoro.

TABELLA I.

Polimerizzazione del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 con il catalizzatore omogeneo ottenuto da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{(1)}$.

N° prova	Monomero	g	$\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ moli	Al/V	Tempe- ratura °C	Durata	Polimero g	$[\eta]^{(10)}$ 100 cm ³ /g	Esame IR	Esame RX
1	Butadiene ⁽²⁾	15	$8 \cdot 10^{-5}$	30	0	30'	3,6	1,5 ⁽¹¹⁾	99-100 % 1,4 trans	Cristallino
2	Butadiene ⁽²⁾	15	$14 \cdot 10^{-5}$	50	-20	60'	6	1,71 ⁽¹¹⁾	»	»
3	Butadiene ⁽²⁾	5	$11 \cdot 10^{-4}$	30	0	7'	0,1	0,3	»	»
4	Butadiene ⁽²⁾	15	$8 \cdot 10^{-5}$ ⁽³⁾	30	0	20 h	tracce	—	»	»
5	Butadiene ⁽²⁾	15	$8 \cdot 10^{-5}$ ⁽⁴⁾	30	0	20 h	2,5	—	»	»
6	Pentadiene ⁽⁵⁾	12	$4 \cdot 10^{-5}$	50	-15	15 h	2,2	0,3	Miscela di unità 1,4 trans e 1,2	Amorfo
7	Pentadiene ⁽⁶⁾	12	$4 \cdot 10^{-5}$	30	-15	15 h	7	1,87	»	»
8	Pentadiene ⁽⁷⁾	10	$4 \cdot 10^{-5}$	50	-15	15 h	6,2	1,9	»	»
9	Isoprene ⁽⁸⁾	15	$8 \cdot 10^{-5}$	30	-15	24 h	0,1	—	1,4 trans ($\geq 95\%$)	Cristallino
10	Isoprene ⁽⁹⁾	20	$8 \cdot 10^{-5}$	30	-15	30 h	0,4	0,3	»	»

(1) Solvente toluolo cm³ 100. (2) Phillips « pure grande » 99 %₀. (3) Il catalizzatore è stato invecchiato per 3 giorni a 200° prima di introdurre il monomero. (4) Il catalizzatore è stato invecchiato per 3 giorni a -70° C prima di introdurre il monomero. (5) Prodotto Houdry Process Corp., 76 %₀ isomero trans. (6) Da decomposizione del solfene, 99 %₀ isomero trans. (7) Isomero trans puro, ottenuto mediante cromatografia in fase gas. (8) Phillips « polymerization grade » 99 %₀. (9) Prodotto puro ottenuto mediante cromatografia in fase gas. (10) Misurata in toluolo a 30° C. (11) Determinata sulla frazione solubile in toluolo a 30° C.

c) Col sistema omogeneo qui esaminato, sono stati ottenuti dall'isoprene, nelle condizioni da noi sperimentate, polimeri a basso peso molecolare, in genere con conversione molto bassa. I polimeri ottenuti hanno concatenamento prevalentemente ($\geq 95\%$) 1,4 trans e presentano, all'esame IR ed ai raggi X, la cristallinità tipica della guttaperca.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dai risultati esposti appare che nella polimerizzazione del butadiene non esiste differenza di stereospecificità tra catalizzatori omogenei ed eterogenei rispettivamente, ottenuti da VCl_3 . La capacità di fornire polimeri del butadiene a concatenamento 1,4 trans non sembra quindi necessariamente connessa con la presenza di una superficie catalitica eterogenea. È da sottolineare il fatto che anche polimeri del butadiene a concatenamento 1,4 cis (almeno 90%) possono essere ottenuti sia con catalizzatori omogenei [4] che eterogenei [5], sebbene con i catalizzatori omogenei si ottengano polimeri a maggiore purezza sterica.

Diverso è il caso della polimerizzazione del pentadiene; la presenza di una superficie catalitica eterogenea sembra qui condizione necessaria per ottenere prodotti cristallini costituiti da unità isotattiche a concatenamento essenzialmente 1,4 trans.

La particolare stereospecificità dei catalizzatori eterogenei è probabilmente da mettersi in relazione con l'adsorbimento della diolefina sulla superficie del VCl_3 cristallino. Tale adsorbimento interessa verosimilmente entrambi i doppi legami della diolefina, e ciò può spiegare come con tali catalizzatori si ottengano, con tutte le diolefine sperimentate, polimeri 1,4 trans, con assenza pressoché totale di unità monomeriche di altro tipo.

Nel caso dei catalizzatori omogenei qui considerati, non si hanno elementi per stabilire se l'unità monomerica si addiziona con apertura in cis dei due doppi coniugati, oppure con apertura in trans. È noto che nel caso della polimerizzazione di alcuni butadieni 1,4 trans disostituiti (per esempio esteri dell'acido sorbico) si è potuto stabilire, dalla struttura del polimero (che è eritro), che l'addizione avviene con apertura in trans dei due doppi legami [6]. È possibile che anche nel caso della polimerizzazione del butadiene o pentadiene con i catalizzatori solubili a base di VCl_3 l'addizione 1,4 trans avvenga con apertura in trans. In tal caso l'addizione della unità monomerica non può che avvenire in due stadi: il primo stadio dovrebbe corrispondere ad una addizione nucleofila del monomero al centro catalitico (probabilmente, secondo le nostre ipotesi, al metallo di transizione, cui è direttamente legata la catena polimerica crescente). Tale addizione nel caso del pentadiene-1,3 interessa il carbonio 1, cioè quello vinilico, a causa dell'effetto induttivo del gruppo metilico. Il secondo stadio corrisponderebbe all'attacco nucleofilo del carbanione costituito dalla catena polimerica in accrescimento al carbonio 4 dell'unità entrante. Nel caso del pentadiene effetti sterici ed indut-

tivi, derivanti dalla presenza del metile in 4, possono giustificare la presenza di quantità non trascurabili di unità 1,2.

Il fatto che l'isomero *cis* del pentadiene non polimerizzi con i catalizzatori omogenei a base di VCl_3 ci sembra attribuibile ad impedimento sterico dovuto al gruppo metilico; quest'ultimo, quando è in posizione *cis*, impedisce probabilmente l'attacco nucleofilo del monomero al centro catalitico.

Il fatto che i catalizzatori eterogenei a base di VCl_3 , diversamente dai catalizzatori omogenei, polimerizzano l'isomero *cis* del pentadiene, non appare chiaramente interpretabile. È verosimile che nel caso dei catalizzatori eterogenei abbiano influenza determinante, come sopra indicato, fenomeni di adsorbimento della unità monomerica sulla superficie catalitica. Nel caso dell'isoprene i catalizzatori omogenei qui considerati presentano una stereospecificità non diversa da quelli eterogenei, trascurando il fatto che con i primi abbiamo ottenuto, nelle condizioni da noi esaminate, solo polimeri a basso peso molecolare. Nella polimerizzazione delle tre diolefine esaminate in questo lavoro i catalizzatori omogenei ottenuti da VCl_3 presentano quindi stereospecificità differente da quelli eterogenei solo nel caso del pentadiene-1,3.

PARTE SPERIMENTALE.

Prodotti. — Il benzolo ed il toluolo (prodotti Erba RP) sono stati disidratati per ebollizione su lega sodio-potassio, quindi distillati e conservati sotto N_2 anidro. L'alluminio dietilmonocloruro è stato ricevuto dalla Società Montecatini; il prodotto veniva distillato e veniva raccolta la frazione a p. eb. $70 \div 73^\circ \text{C}/0,8$ torr. Purezza circa 94 %, determinata col metodo potenziometrico [7, 8]. Il vanadio tricloruro tetraidrofuranato è stato preparato secondo le modalità indicate da W. Herwig e H. H. Zeiss [9] per la preparazione del cromotricloruro tetraidrofuranato. Sono stati impiegati monomeri di varia provenienza e di differente purezza, come indicato in Tabella I. Ogni monomero veniva distillato immediatamente prima dell'uso. La preparazione del solfone del pentadiene e la sua decomposizione venivano effettuati seguendo la tecnica già descritta [10]. I monomeri cromatograficamente puri sono stati ottenuti impiegando il « Vapor fractometer » Perkin Elmer, colonna preparativa tipo H.

Reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. — In un provettone da 50 cm^3 si introducono, operando sotto N_2 , g 2 di $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, cm^3 30 di benzolo e quindi cm^3 6,5 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e si mantiene il tutto in agitazione a temperatura ambiente. Si nota, col tempo, una graduale scomparsa del VCl_3 tetraidrofuranato (di colore rosso mattone) mentre si forma un precipitato pulverulento di colore giallo. Dopo 4-5 ore la reazione è completa ed il precipitato formatosi viene separato per filtrazione sotto N_2 , lavato con benzolo anidro e quindi seccato sotto vuoto. Si ottiene una polvere grigio-gialla, molto sensibile all'aria.

All'analisi:

trov. % Cl 53,2 ; V 34,8 ; Al 1,85

un precipitato di analoga composizione si ottiene anche operando a concentrazioni di $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in benzolo maggiori o minori di quella sopra riportata.

Polimerizzazione. - Tutte le polimerizzazioni sono state effettuate in un provettone di vetro da 200 cm³, munito di presa laterale per fare il vuoto ed introdurre azoto. Nel provettone, operando in ambiente di N_2 , venivano introdotti il solvente, l'alluminio dietilmonocloruro, il monomero ed infine il $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (sotto forma di soluzione satura in benzolo). L'aggiunta del $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ veniva fatta alla temperatura di polimerizzazione (cfr. Tabella I).

Nelle prove 4 e 5 il monomero è stato aggiunto per ultimo alla soluzione catalitica preformata e lasciata per 3 giorni a 20° C e - 70° C rispettivamente. Le polimerizzazioni venivano interrotte mediante introduzione di metanolo; il polimero veniva coagulato e lavato a fondo con metanolo ed infine essiccato sotto vuoto. Nelle polimerizzazioni dell'isoprene, dopo aggiunta del metanolo in eccesso al liquido di polimerizzazione, è stato necessario centrifugare per isolare il polimero.

Analisi e misure fisiche. - L'esame IR, l'esame ai raggi X e la determinazione della viscosità intrinseca sono state effettuate secondo metodi già descritti in un precedente lavoro [1].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Chimica e Industria », 40, 362 (1958).
- [2] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXIX, 257 (1960); « J. Polymer Sci. », 51, 463 (1961).
- [3] Cfr., per esempio, E. G. ROCHOW, D. T. HURD, R. N. LEWIS, *The Chemistry of organometallic compounds*, J. Wiley & Sons, N.Y. 1957.
- [4] Cfr., per esempio, brev. it. 587.968
- [5] Cfr., per esempio, brev. it. 566.940.
- [6] G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI, P. GANIS, « Chimica e Industria », 42, 1361 (1960).
- [7] E. BONITZ, « Ber. », 88, 742 (1955).
- [8] M. FARINA, M. DONATI, M. RAGAZZINI, « Ann. Chim. », 48, 501 (1958).
- [9] W. HERWIG, H. H. ZEISS, « J. Org. Chem. », 23, 1404 (1958).
- [10] D. CRAIG, « J. Am. Chem. Soc. », 65, 1010 (1943).

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani.* Nota II di LUIGI AMERIO, presentata (*) dal Socio M. PICONE.

5. Daremo, nel presente paragrafo, delle condizioni sufficienti perché la minimante $\tilde{x}(t)$, la cui esistenza ed unicità sono assicurate dal teorema di minimax, risulti d. q. p. $S^2_{X,Y}$ (cioè W_0 -d. q. p.).

Interessa, per questo, premettere la dimostrazione di un *Lemma* (10), concernente l'esistenza di una soluzione della (2,3) W_0 -limitata in J .

Indicata con J_{v+} la semiretta $v \leq t < +\infty$, supponiamo che la (2,3) abbia una soluzione $x(t)$ definita in J_{v+} .

Posto allora $\lambda = v + (1/2)$, la $x(t)$ risulterà a valori in W_0 , per $t \in J_{\lambda+}$.

Detta Γ_λ la classe delle soluzioni della (2,3) che risultano W_0 -limitate in $J_{\lambda+}$, dimostriamo il seguente lemma.

Siano $a(t, u, v)$ e $B(t)$ q. p., $f(t) \in L^2_0(Y)$ -d. q. p.

Se, per un certo λ , l'equazione (2,3) ammette una soluzione W_0 -limitata in $J_{\lambda+}$, allora ammette anche una soluzione W_0 -limitata in J .

Sia $x_0(t)$ la soluzione della (2,3), W_0 -limitata in $J_{\lambda+}$.

Posto $x_n(t) = x_0(t+n)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, la funzione $x_n(t)$ (definita in $J_{(v-n)+}$ e W_0 -limitata in $J_{(\lambda-n)+}$) soddisfa all'equazione

$$(5.1) \quad \int (a(t+n, x_n(t), h(t)) + (x'_n(t), h'(t)))_Y + (B(t+n)x'_n(t), h(t))_Y dt = \int (f(t+n), h(t))_Y dt$$

(ove $h(t)$ ha il supporto $\subset J_{(v-n)+}$).

Risulta inoltre, per ipotesi,

$$(5.2) \quad \sup_{t \in J_{(\lambda-n)+}} \|x_n(t)\|_{W_0} = \sup_{t \in J_{\lambda+}} \|x_0(t)\|_{W_0} = M < +\infty$$

e quindi, fissato l'intero p e supposto $\lambda - n \leq -p$, si ha, per la (2,10),

$$(5.3) \quad \|x_n\|_{W_p} = \left\{ \int_{\Delta_p} (\|x_n(\eta)\|_X^2 + \|x'_n(\eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2} \leq (2p+1)^{1/2} M.$$

(*) Nella seduta del 13 giugno 1961.

(10) Questo lemma è analogo alla proposizione data in: L. AMERIO, *Soluzioni quasi-periodiche, o limitate, di sistemi differenziali non lineari quasi-periodici, o limitati*, «Ann. di Mat.», 39, 97-119 (1955).

Poiché la successione $\{x_n\}$ è limitata in W_p , per ogni p , può estrarsi da essa una sottosuccessione $\{x_{l_j}\}$ la quale risulti debolmente convergente in W_p , per ogni p .

Il corrispondente limite debole:

$$(5.4) \quad z(\eta) = \lim_{p, j \rightarrow \infty}^* x_{l_j}(\eta) \quad (p = 0, 1, 2, \dots)$$

risulta perciò definito in J e soddisfa, per la (5.3), alla limitazione

$$(5.5) \quad \|z\|_{W_p} \leq (2p + 1)^{1/2} M.$$

Sia $\alpha \overset{|}{\longrightarrow} \beta$ un intervallo $\subset \Delta_p$, $W_{\alpha, \beta}$ lo spazio hilbertiano delle funzioni $x(\eta) \in L^2(\alpha \overset{|}{\longrightarrow} \beta, X)$, con $x'(\eta) \in L^2(\alpha \overset{|}{\longrightarrow} \beta, Y)$.

Risulta allora

$$\lim_{j \rightarrow \infty}^* x_{l_j}(\eta) \overset{|}{\longrightarrow}_{W_{\alpha, \beta}} z(\eta).$$

Preso infatti, ad arbitrio, $g_1(\eta) \in W_{\alpha, \beta}$, si ha, per $u(\eta) \in W_p$,

$$\begin{aligned} |(\langle u, g_1 \rangle_{W_{\alpha, \beta}})| &= \left| \int_{\alpha}^{\beta} (\langle u(\eta), g_1(\eta) \rangle_X + \langle u'(\eta), g_1'(\eta) \rangle_Y) d\eta \right| \leq \\ &\|u\|_{W_{\alpha, \beta}} \|g_1\|_{W_{\alpha, \beta}} \leq \|u\|_{W_p} \|g_1\|_{W_{\alpha, \beta}}. \end{aligned}$$

Risulta perciò

$$(\langle u, g_1 \rangle_{W_{\alpha, \beta}}) = (\langle u, Rg_1 \rangle_{W_p}),$$

ove R è un operatore lineare limitato ($\|R\| \leq 1$) da $W_{\alpha, \beta}$ in W_p . Di qui si deduce, essendo $Rg_1 \in W_p$,

$$\lim_{j \rightarrow \infty} (x_{l_j} - z, g_1)_{W_{\alpha, \beta}} = \lim_{j \rightarrow \infty} (x_{l_j} - z, Rg_1)_{W_p} = 0,$$

cioè la tesi.

Si ha poi per la (5.2) (fissato $t \in J$ e supposto $\lambda - l_j \leq t$)

$$\begin{aligned} M \geq \|x_{l_j}(t)\|_{W_0} &= \left\{ \int_{\Delta_0} (\|x_{l_j}(t + \eta)\|_X^2 + \|x_{l_j}'(t + \eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2} = \\ &= \left\{ \int_{t - (1/2)}^{t + (1/2)} (\|x_{l_j}(\eta)\|_X^2 + \|x_{l_j}'(\eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Ne segue, per $j \rightarrow \infty$ e per $\Delta_p \supset \left(t - \frac{1}{2}\right) \overset{|}{\longrightarrow} \left(t + \frac{1}{2}\right)$,

$$(5.6) \quad M \geq \left\{ \int_{t - (1/2)}^{t + (1/2)} (\|z(\eta)\|_X^2 + \|z'(\eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2} = \|z(t)\|_{W_0},$$

cioè $z(t) \in \Gamma$.

Estratta eventualmente da $\{I_j\}$ una sottosuccessione (che diremo ancora $\{I_j\}$) possiamo ammettere che questa sia regolare rispetto alla coppia $\{a(t, u, v), B(t)\}$; sia inoltre, per la $L^2_0(Y)$ -quasi-periodicità debole di $f(t)$ ⁽¹¹⁾,

$$(5,7) \quad \lim_{j \rightarrow \infty}^* f(t + I_j) \stackrel{L^2_0(Y)}{=} f_I(t)$$

uniformemente in J .

Proviamo che $z(t)$ è soluzione dell'equazione limite, corrispondente alla terna $\{a_I(t, u, v), B_I(t), f_I(t)\}$:

$$(5,8) \quad \int_J (a_I(t, z(t), h(t)) + (z'(t), h'(t))_Y + (B_I(t) z'(t), h(t))_Y) dt = \\ \int_J (f_I(t), h(t))_Y dt.$$

Fissata la funzione $h(t)$, si prenda l'intero p in modo che il supporto di $h(t)$ sia contenuto nell'intervallo Δ_p . Dobbiamo dimostrare che è

$$(5,9) \quad \int_{\Delta_p} (a_I(\eta, z(\eta), h(\eta)) + (z'(\eta), h'(\eta))_Y + (B_I(\eta) z'(\eta), h(\eta))_Y) d\eta = \\ \int_{\Delta_p} (f_I(\eta), h(\eta))_Y d\eta.$$

Ora, per $u(\eta), v(\eta) \in W_p$, si ha (detta K una conveniente costante positiva, indipendente da p per la quasi-periodicità di $a_I(t, u, v)$ e $B_I(t)$):

$$\left| \int_{\Delta_p} (a_I(\eta, u(\eta), v(\eta)) + (u'(\eta), v'(\eta))_Y + (B_I(\eta) u'(\eta), v(\eta))_Y) d\eta \right| \leq \\ K \|u\|_{W_p} \|v\|_{W_p}.$$

Risulta allora

$$(5,10) \quad \int_{\Delta_p} (a_I(\eta, u(\eta), v(\eta)) + (u'(\eta), v'(\eta))_Y + (B_I(\eta) u'(\eta), v(\eta))_Y) d\eta = \\ (u, R_p v)_{W_p},$$

essendo R_p un operatore lineare limitato ($\|R_p\| \leq K$), da W_p in W_p .

Dalla (5,4), ricordando che è $h(t) = 0$ per $t \notin \Delta_p$, segue allora

$$(5,11) \quad \lim_{j \rightarrow \infty} \int_J (a_I(\eta, x_0(\eta + I_j), h(\eta)) + (x'_0(\eta + I_j), h'(\eta))_Y + \\ (B_I(\eta) x'_0(\eta + I_j), h(\eta))_Y) d\eta = \lim_{j \rightarrow \infty} (x_{I_j}, R_p h)_{W_p} = (z, R_p h)_{W_p} = \\ \int_J (a_I(\eta, z(\eta), h(\eta)) + (z'(\eta), h'(\eta))_Y + (B_I(\eta) z'(\eta), h(\eta))_Y) d\eta.$$

Si deduce inoltre dalla (5, 7)

$$(5,12) \quad \lim_{j \rightarrow \infty} \int_J (f(\eta + l_j), h(\eta))_Y d\eta = \lim_{j \rightarrow \infty} \sum_{-p}^p \int_{\Delta_0} (f(k + l_j + \eta), h(k + \eta))_Y d\eta = \\ = \sum_{-p}^p \int_{\Delta_0} (f_l(k + \eta), h(k + \eta))_Y d\eta = \int_J (f_l(\eta), h(\eta))_Y d\eta.$$

Risulta infine, per le (4,5) e (5,3),

$$(5,13) \quad \left| \int_J (a(\eta + l_j), x_o(\eta + l_j), h(\eta)) + (x'_o(\eta + l_j), h'(\eta))_Y + \right. \\ \left. (B(\eta + l_j) x'_o(\eta + l_j), h(\eta))_Y d\eta - \int_J (a_l(\eta, x_o(\eta + l_j), h(\eta)) + \right. \\ \left. (x'_o(\eta + l_j), h'(\eta))_Y + (B_l(\eta) x'_o(\eta + l_j), h(\eta))_Y d\eta \right| \leq \\ \{ \sup_{t \in J} |a(t + l_j) - a_l(t)|_{\mathcal{A}} + \sup_{t \in J} |B(t + l_j) - B_l(t)|_{\mathcal{B}} \} (2p + 1)^{1/2} M \|h\|_{W_p}$$

che $\rightarrow 0$ per $j \rightarrow \infty$.

Poiché si ha, per la (5,1),

$$\int_J (a(\eta + l_j), x_o(\eta + l_j), h(\eta)) + (x'_o(\eta + l_j), h'(\eta))_Y + \\ + (B(\eta + l_j) x'_o(\eta + l_j), h(\eta))_Y d\eta = \int_J (f(\eta + l_j), h(\eta))_Y d\eta,$$

dalle (5,11), (5,12) e (5,13) segue la (5,9) e quindi la (5,8).

La tesi si deduce ora immediatamente.

Ripetiamo infatti per $z(t)$ quanto si è detto per $x_o(t)$, considerando però la successione, opposta, $-l = \{-l_n\}$.

Estratta da questa una eventuale sottosuccessione (che diremo ancora $\{-l_n\}$), la successione $\{z_n\} = \{z(t - l_n)\}$ risulterà, per la (5,6), debolmente convergente in W_p , per ogni p , a una funzione $x(\eta)$:

$$x(\eta) \stackrel{W_p}{=} \lim^* z(\eta - l_n) \quad (p = 0, 1, 2, \dots).$$

Inoltre $x(t)$, definita in J , è W_0 -limitata e soddisfa alla (2,3) in virtù delle (4,6) e dell'eguaglianza:

$$\lim_{j \rightarrow \infty}^* f_l(t - l_j) \stackrel{L^2_0(Y)}{=} f(t),$$

conseguenza della (5,7) (che vale uniformemente in J).

Dimostriamo ora il seguente *teorema di quasi-periodicità debole* $S^2_{X,Y}$.

II. - *Siano soddisfatte le condizioni:*

$\alpha')$ la forma $a(t, u, v)$ e l'operatore $B(t)$ sono $q. p.$, il termine noto $f(t)$ è $L^2_0(Y)$ - $d. q. p.$;

β'') esiste, in corrispondenza di ogni coppia $\{a_l(t, u, v), B_l(t)\} \in \Lambda$, una costante $\sigma_l > 0$ tale che, per ogni autosoluzione $u(t)$, W_0 -limitata in J , dell'equazione

$$(5,14) \quad \int_J (a_l(t), \dot{u}(t), h(t)) + (u'(t), h'(t))_Y + (B_l(t)u'(t), h(t))_Y dt = 0,$$

risulti

$$(5,15) \quad \inf_{t \in J} \|u(t)\|_{W_0} \geq \sigma_l \sup_{t \in J} \|u(t)\|_{W_0};$$

γ'') la (2,3) ammette, per un certo λ , una soluzione W_0 -limitata in $J_{\lambda+}$. In tali ipotesi l'insieme delle soluzioni della (2,3) W_0 -limitate in J non è vuoto, la minimante $\tilde{x}(t)$ esiste ed è W_0 -d. q. p.

Che l'insieme Γ non sia vuoto segue dalle condizioni α''), γ'') e dal lemma precedentemente dimostrato. Esiste pertanto ed è unica, in virtù del teorema di minimax, la soluzione minimante $\tilde{x}(t)$. Per dimostrarne la quasi-periodicità debole procederemo, sostanzialmente, come in ⁽¹⁾: occorre provare che, presa ad arbitrio una successione reale $k = \{k_n\}$, si può estrarre da questa una sottosuccessione $l = \{l_n\}$ tale che la successione $\{\tilde{x}(t + l_n)\}$ risulti W_0 -debolmente convergente, uniformemente in J : indicata con $\tilde{x}_l(t)$ la funzione limite, dovrà essere, per ogni $g \in W_0$,

$$(5,16) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\tilde{x}(t + l_n), g)_{W_0} = (\tilde{x}_l(t), g)_{W_0}$$

uniformemente in J .

Possiamo già ammettere che per la successione $\{l_n\}$ valgano le (4,5) e (5,7), uniformemente in J : si può perciò scrivere l'equazione limite (5,8).

Poiché $\tilde{x}(t)$ è W_0 -limitata in J , possiamo estrarre, nel modo già visto, da $\{l_n\}$ una sottosuccessione (che diremo ancora $\{l_n\}$) tale che la successione $\{\tilde{x}(\eta + l_n)\}$ risulti debolmente convergente in W_p , per ogni p .

Posto allora

$$(5,17) \quad \tilde{x}_l(\eta) \overline{\lim}_{p \rightarrow \infty}^* \tilde{x}(\eta + l_n) \quad (p = 0, 1, 2, \dots),$$

la funzione $\tilde{x}_l(t)$ risulta definita in J , è W_0 -limitata e soddisfa alla (5,8).

Dimostriamo che $\tilde{x}(t)$ coincide con la soluzione della (5,8) corrispondente al teorema di minimax e che risulta inoltre

$$(5,18) \quad \tilde{\mu}_l = \sup_{t \in J} \|\tilde{x}_l(t)\|_{W_0} = \tilde{\mu}.$$

Segue infatti dalla (5,17), per ogni $g \in W_0$ (in virtù della convergenza debole di $\tilde{x}(\eta + l_n)$ a $\tilde{x}_l(\eta)$ nell'intervallo $t - (1/2)^{n-1} + (1/2)$)

$$(5,19) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\tilde{x}(t + l_n), g)_{W_0} = (\tilde{x}_l(t), g)_{W_0}$$

e quindi

$$\tilde{\mu}_l = \sup_{t \in J} \|\tilde{x}_l(t)\|_{W_0} \leq \tilde{\mu}.$$

Non può essere $\tilde{\mu}_l < \tilde{\mu}$. Infatti, cangiando $\{l_n\}$ in $\{-l_n\}$ ed estratta da $\{-l_n\}$ una eventuale sottosuccessione (che diremo ancora $\{-l_n\}$) risulterà

$$\lim_{n \rightarrow \infty}^* \tilde{x}_l(\eta - l_n) \overline{\overline{W_p}} \gamma(\eta),$$

essendo $\gamma(t)$ (definita in J e W_0 -limitata) una soluzione della (2,3) soddisfacente alla limitazione

$$\sup_{t \in J} \|\gamma(t)\|_{W_0} \leq \tilde{\mu}_l < \tilde{\mu},$$

ciò che è assurdo. È perciò $\tilde{\mu}_l = \tilde{\mu}$ e si dimostra, con lo stesso procedimento, che $\tilde{x}_l(t)$ è la soluzione minimante dell'equazione (5,8).

Resta da provare che la (5,19) sussiste uniformemente in J : ciò si farà estendendo, come in ⁽¹⁾, un ragionamento di Favard.

Ammettiamo che tale uniformità non sussista. Esistono allora un elemento $g_0 \in W_0$, un numero $\rho > 0$ e tre successioni $\{t_n\}$, $\{l_n^{(1)}\} \subseteq \{l_n\}$, $\{l_n^{(2)}\} \subseteq \{l_n\}$ tali che sia

$$(5,20) \quad |(\tilde{x}(t_n + l_n^{(1)}), g_0)_{W_0} - (\tilde{x}(t_n + l_n^{(2)}), g_0)_{W_0}| \geq \rho.$$

Possiamo ammettere che risulti, uniformemente in J ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a(t + t_n + l_n^{(i)}, u, v) = a^{(i)}(t, u, v)$$

$$(5,21) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} B(t + t_n + l_n^{(i)}) = B^{(i)}(t) \quad (i = 1, 2)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty}^* f(t + t_n + l_n^{(i)}) \overline{\overline{L_0^{(i)}(Y)}} f^{(i)}(t)$$

e inoltre, per ogni $t \in J$,

$$(5,22) \quad \lim_{n \rightarrow \infty}^* \tilde{x}(t + t_n + l_n^{(i)}) \overline{\overline{W_0}} \tilde{x}^{(i)}(t),$$

essendo $\tilde{x}^{(i)}(t)$ ($i = 1, 2$) la soluzione minimante dell'equazione che corrisponde alla terna $\{a^{(i)}(t, u, v), B^{(i)}(t), f^{(i)}(t)\}$.

Risulta però

$$(5,23) \quad a^{(1)}(t, u, v) = a^{(2)}(t, u, v) \quad , \quad B^{(1)}(t) = B^{(2)}(t) \quad , \quad f^{(1)}(t) = f^{(2)}(t).$$

Considerata infatti, ad esempio, la prima delle (5,23), si ottiene, per ogni t, u, v ,

$$\begin{aligned} |a^{(1)}(t, u, v) - a^{(2)}(t, u, v)| &\leq |a^{(1)}(t, u, v) - a(t + t_n + l_n^{(1)}, u, v)| + \\ &|a(t + t_n + l_n^{(1)}, u, v) - a(t + t_n + l_n^{(2)}, u, v)| + \\ &|a(t + t_n + l_n^{(2)}, u, v) - a^{(2)}(t, u, v)| \end{aligned}$$

ed il secondo membro $\rightarrow 0$, per $n \rightarrow \infty$, a causa delle (5,21) e (4,5) (le quali valgono uniformemente in J).

Per l'unicità della minimante è allora

$$\tilde{x}^{(1)}(t) = \tilde{x}^{(2)}(t),$$

ciò che è contro la (5,20): posto infatti $t = 0$, si deduce dalle (5,20) e (5,22)

$$|(\tilde{x}^{(1)}(0), g_0)_{W_0} - (\tilde{x}^{(2)}(0), g_0)_{W_0}| \geq \rho,$$

cioè $\tilde{x}^{(1)}(0) \neq \tilde{x}^{(2)}(0)$.

L'uniformità della convergenza, in J , risulta così provata e il teorema è dimostrato.

6. Daremo delle condizioni per la quasi-periodicità (forte) $S_{X,Y}^2$ (cioè della W_0 -quasi-periodicità) di $\tilde{x}(t)$ valendoci del seguente criterio.

Sia $x(t)$ d. q. p., a valori in uno spazio X , uniformemente convesso.

Supponiamo che per ogni successione $l = \{l_n\}$ tale che risulti

$$(6,1) \quad \|x(l_j) - x(l_k)\|_X \geq \rho > 0 \quad (j \neq k)$$

(ove ρ dipende da l), risulti anche, qualunque sia $t \in J$,

$$(6,2) \quad \max_{(j,k) \rightarrow \infty} \lim \|x(l_j + t) - x(l_k + t)\|_X \geq \sigma_\rho > 0,$$

essendo σ_ρ indipendente da t .

Allora $x(t)$ è q. p.

Basta dimostrare che $x(t)$ ha, in X , traiettoria relativamente compatta ⁽¹²⁾.

In caso contrario, esistono una successione $l = \{l_n\}$ ed un numero $\rho > 0$ tali che valga la (6,1).

Poiché $x(t)$ è d. q. p., si può anche supporre che risulti, uniformemente in J ,

$$(6,3) \quad \lim_{n \rightarrow \infty}^* x(t + l_n) = z(t),$$

ove $z(t)$ risulterà, al pari di $x(t)$, d. q. p.

Sarà inoltre, a causa della quasi-periodicità debole,

$$(6,4) \quad \sup_{t \in J} \|x(t)\|_X = \sup_{t \in J} \|z(t)\|_X = M < +\infty.$$

Fissato $t \in J$, esistono, per la (6,2), due sottosuccessioni $\{l_n^{(1)}\}, \{l_n^{(2)}\}$ (dipendenti da t) tali che risulti

$$(6,5) \quad \|x(t + l_n^{(1)}) - x(t + l_n^{(2)})\|_X \geq \frac{1}{2} \sigma_\rho.$$

Siccome X è uniformemente convesso, esiste una funzione $\varphi(\sigma)$, con $0 < \varphi(\sigma) \leq 1$, definita per $0 < \sigma \leq 2$, tale che l'ipotesi

$$(6,6) \quad \|x_1 - x_2\|_X \geq \sigma \max \{\|x_1\|_X, \|x_2\|_X\}$$

implichi

$$(6,7) \quad \left\| \frac{x_1 + x_2}{2} \right\|_X \leq (1 - \varphi(\sigma)) \max \{\|x_1\|_X, \|x_2\|_X\}.$$

Per le (6,4) e (6,5) risulta

$$\|x(t + l_n^{(1)}) - x(t + l_n^{(2)})\|_X \geq \frac{\sigma_0}{2M} \max \{ \|x(t + l_n^{(1)})\|_X, \|x(t + l_n^{(2)})\|_X \}.$$

Dalle (6,6) e (6,7) segue allora

$$(6,8) \quad \left\| \frac{x(t + l_n^{(1)}) + x(t + l_n^{(2)})}{2} \right\|_X \leq \left(1 - \varphi \left(\frac{\sigma_0}{2M} \right) \right) \max \{ \|x(t + l_n^{(1)})\|_X, \|x(t + l_n^{(2)})\|_X \}$$

$$\|x(t + l_n^{(2)})\|_X \leq \left(1 - \varphi \left(\frac{\sigma_0}{2M} \right) \right) M.$$

Poiché si ha, per la (6,3),

$$z(t) = \lim_{n \rightarrow \infty}^* \frac{x(t + l_n^{(1)}) + x(t + l_n^{(2)})}{2},$$

segue dalla (6,8)

$$\|z(t)\|_X \leq \left(1 - \varphi \left(\frac{\sigma_0}{2M} \right) \right) M,$$

ciò che è assurdo, per la (6,4).

Dimostriamo, da ultimo, il seguente *teorema di quasi-periodicità* $S_{X,Y}^2$.

III. - *Siano soddisfatte le condizioni:*

$\alpha''')$ la forma $a(t, u, v)$ e l'operatore $B(t)$ sono q. p., il termine noto $f(t)$ è $L_0^2(Y)$ -q. p.;

$\beta''')$ vale la condizione β''); inoltre ogni autosoluzione $u(t)$ dell'equazione (5,14), che sia definita in un intorno Δ_p dell'origine, soddisfa alla limitazione

$$(6,9) \quad \|u(t)\|_{W_0} \geq \sigma_I \|u(0)\|_{W_0} \quad (t \in J_p);$$

$\gamma''')$ la (2,3) ammette una soluzione $x_0(t)$ W_0 -d. q. p.;

$\delta''')$ posto $x_n(t) = x_0(t + l_n)$ (sicché $x_n(t)$ sarà una soluzione W_0 -d. q. p. corrispondente alla terna $\{a(t + l_n, u, v), B(t + l_n), f(t + l_n)\}$), vale il seguente *teorema di dipendenza continua*: se risulta, uniformemente in J ,

$$(6,10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lim_{n \rightarrow \infty} a(t + l_n, u, v) = a_I(t, u, v), \\ \lim_{n \rightarrow \infty} B(t + l_n) = B_I(t), \\ \lim_{n \rightarrow \infty} f(t + l_n) \stackrel{L_0^2(Y)}{=} f_I(t), \end{array} \right.$$

preso ad arbitrio l'intervallo Δ_p , l'equazione limite (5,8) (corrispondente alla terna $\{a_I(t, u, v), B_I(t), f_I(t)\}$) ammette una successione $\{z_{n,p}(t)\}$ di soluzioni, definite in Δ_p e tali che sia

$$(6,11) \quad \min \lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n - z_{n,p}\|_{W_p} = 0.$$

Allora $x_0(t)$ risulta W_0 -q. p.

Poiché W_0 , hilbertiano, è uniformemente convesso, e $x_0(t)$ è W_0 -d. q. p., proveremo la tesi applicando il criterio dianzi dimostrato.

Sia $l = \{l_n\}$ una successione tale che risulti

$$(6,12) \quad \|x_o(l_j) - x_o(l_k)\|_{W_0} \geq \rho > 0. \quad (j \neq k).$$

Posto $x_n(t) = x_o(t + l_n)$, possiamo senz'altro ammettere verificate le (6,10), sicché esisterà l'equazione limite (5,8).

Fissato $t \in J$, si prenda l'intero positivo $p \geq |t|$ e si ponga

$$(6,13) \quad \omega_{n,p}(t) = x_n(t) - z_{n,p}(t),$$

ove $\{z_{n,p}(t)\}$ è la successione esistente per l'ipotesi δ''' .

Si ha, per la (6,11), essendo $t \in J_p$,

$$(6,14) \quad \|\omega_{n,p}(t)\|_{W_0} = \left\{ \int_{t-(1/2)}^{t+(1/2)} (\|\omega_{n,p}(\eta)\|_X^2 + \|\omega'_{n,p}(\eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2} \leq$$

$$\left\{ \int_{\Delta_p} (\|\omega_{n,p}(\eta)\|_X^2 + \|\omega'_{n,p}(\eta)\|_Y^2) d\eta \right\}^{1/2} = \|\omega_{n,p}\|_{W_p}$$

e si può estrarre, per la (6,11), da $\{l_n\}$ una sottosuccessione (che diremo ancora $\{l_n\}$) tale che risulti

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\omega_{n,p}\|_{W_p} = 0.$$

Segue allora dalla (6,14)

$$(6,15) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \|\omega_{n,p}(0)\|_{W_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \|\omega_{n,p}(t)\|_{W_0} = 0.$$

Risulta poi, per la (6,13),

$$(6,16) \quad \|x_j(t) - x_k(t)\|_{W_0} \geq \|z_{j,p}(t) - z_{k,p}(t)\|_{W_0} - \|\omega_{j,p}(t)\|_{W_0} - \|\omega_{k,p}(t)\|_{W_0}$$

e, siccome $z_{j,p}(t) - z_{k,p}(t)$ è, in Δ_p , autosoluzione dell'equazione (5,14), segue dalle (6,9), (6,12) e (6,13)

$$\|z_{j,p}(t) - z_{k,p}(t)\|_{W_0} \geq \sigma_l \|z_{j,p}(0) - z_{k,p}(0)\|_{W_0} \geq \sigma_l \|x_j(0) - x_k(0)\|_{W_0} -$$

$$\sigma_l \|\omega_{j,p}(0)\|_{W_0} - \sigma_l \|\omega_{k,p}(0)\|_{W_0} \geq \rho \sigma_l - \sigma_l \|\omega_{j,p}(0)\|_{W_0} - \sigma_l \|\omega_{k,p}(0)\|_{W_0}.$$

Dalle (6,15) e (6,16) si deduce, infine,

$$\max_{(j,k) \rightarrow \infty} \lim \|x_o(t + l_j) - x_o(t + l_k)\|_{W_0} \geq \rho \sigma_l$$

e quindi la W_0 -quasi-periodicità di $x_o(t)$ risulta dimostrata.

Analisi matematica. — *Una generalizzazione del problema di Cauchy.* Nota di ADOLF HAIMOVICI, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

In una recente Nota [1] ci siamo occupati del sistema

$$(I) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} = f\left(x, y, z, u, v, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z}\right), \\ \frac{\partial v}{\partial y} = g\left(x, y, z, u, v, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z}\right), \\ u(x_0, y, z) = \alpha(y, z), \\ v(x, y_0, z) = \beta(x, z), \end{cases}$$

ove f e g sono date funzioni analitiche dei loro nove argomenti nell'intorno di un punto $P_0(x_0, y_0, z_0, u_0, v_0, (\frac{\partial u}{\partial y})_0, (\frac{\partial v}{\partial x})_0, (\frac{\partial u}{\partial z})_0, (\frac{\partial v}{\partial z})_0)$, ed α e β denotano due funzioni analitiche in due variabili, risp. assegnate negli intorni dei punti $p'_0(y_0, z_0)$ o $p''_0(x_0, y_0)$, soddisfacenti alle condizioni:

$$\begin{aligned} \alpha(y_0, z_0) &= u_0, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial y}(y_0, z_0) = \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_0, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial z}(y_0, z_0) = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_0, \\ \beta(x_0, z_0) &= v_0, \quad \frac{\partial \beta}{\partial x}(x_0, z_0) = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0, \quad \frac{\partial \beta}{\partial z}(x_0, z_0) = \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_0. \end{aligned}$$

In essa abbiamo mostrato che, sotto certe restrizioni, il sistema (I) ammette una soluzione (u, v) analitica nell'intorno del punto $p_0(x_0, y_0, z_0)$.

Nella presente Nota ci occupiamo di un problema analogo per il sistema:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial u_i}{\partial x} = f_i\left(x, y, z, u_p, v_q, \frac{\partial u_p}{\partial y}, \frac{\partial u_p}{\partial z}, \frac{\partial v_q}{\partial x}, \frac{\partial v_q}{\partial z}\right), \\ \frac{\partial v_j}{\partial y} = g_j\left(x, y, z, u_p, v_q, \frac{\partial u_p}{\partial y}, \frac{\partial u_p}{\partial z}, \frac{\partial v_q}{\partial x}, \frac{\partial v_q}{\partial z}\right), \\ u_i(x_0, y, z) = \alpha_i(y, z), \\ v_j(x, y_0, z) = \beta_j(x, z), \\ (i, p = 1, 2, \dots, h \quad ; \quad j, q = 1, 2, \dots, k), \end{cases}$$

dove:

A) Le f_i e g_j sono funzioni analitiche delle loro $N=3(h+k+1)$ variabili, nell'intorno del punto $P_0(x_0, y_0, \dots, (\frac{\partial v}{\partial z})_0)$

$$(V) \quad \begin{cases} |x - x_0|, |y - y_0|, |z - z_0| < \sigma \quad ; \quad |u_i - u_{i_0}|, |v_j - v_{j_0}| < \pi; \\ \left| \frac{\partial u_i}{\partial x} - \left(\frac{\partial u_i}{\partial x}\right)_0 \right|, \dots, \left| \frac{\partial v_j}{\partial z} - \left(\frac{\partial v_j}{\partial z}\right)_0 \right| < \tau. \end{cases}$$

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

B) Le α_i e β_j sono funzioni analitiche di due variabili risp. negli intornoi dei punti $p'_0(y_0, z_0)$, $p''_0(x_0, z_0)$

$$(V_1) \quad |y - y_0|, |z - z_0| < \sigma; \quad (V_2) \quad |x - x_0|, |z - z_0| < \sigma$$

e soddisfano alle condizioni

$$(3) \quad \begin{cases} \alpha_i(y_0, z_0) = u_{i0}, \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial y}(y_0, z_0) = \left(\frac{\partial u_i}{\partial y}\right)_0, \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial z}(y_0, z_0) = \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_0; \\ \beta_j(x_0, z_0) = v_{j0}, \quad \frac{\partial \beta_j}{\partial x}(x_0, z_0) = \left(\frac{\partial v_j}{\partial x}\right)_0, \quad \frac{\partial \beta_j}{\partial z}(x_0, z_0) = \left(\frac{\partial v_j}{\partial z}\right)_0. \end{cases}$$

È evidente che questo problema è anche una generalizzazione del problema di Goursat.

Dimosteremo che, sotto opportune condizioni, il sistema (2) ammette un unico integrale analitico nell'intorno del punto $p_0(x_0, y_0, z_0)$.

A tale scopo, supponiamo dapprima che esista un integrale analitico; in questo caso, i coefficienti dei relativi sviluppi in serie di potenze di $x - x_0$, $y - y_0$, $z - z_0$ si ottengono parte dai valori delle funzioni $\alpha_i(y, z)$, $\beta_j(x, z)$ e delle loro derivate nei punti p'_0 e p''_0 risp. e parte dalle uguaglianze in P_0

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{\partial^{n+m+1} u_i}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^m} = a_{ip} \cdot \frac{\partial^{n+m+1} u_p}{\partial x^{n_1-1} \partial y^{n_2+1} \partial z^m} + b_{iq} \cdot \frac{\partial^{n+m+1} v_q}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^m} + \dots \\ \frac{\partial^{n+m+1} v_j}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^m} = c_{jp} \cdot \frac{\partial^{n+m+1} u_p}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^m} + d_{jq} \cdot \frac{\partial^{n+m+1} v_q}{\partial x^{n_1+1} \partial y^{n_2-1} \partial z^m} + \dots \end{cases}$$

$$n_1 + n_2 = n + 1, \quad m, n = 1, 2, \dots$$

dove:

$$(5) \quad a_{ip} = \left[\frac{\partial f_i}{\partial \left(\frac{\partial u_p}{\partial y} \right)} \right]_{P_0}, \quad b_{iq} = \left[\frac{\partial f_i}{\partial \left(\frac{\partial v_q}{\partial x} \right)} \right]_{P_0}, \quad c_{jp} = \left[\frac{\partial g_j}{\partial \left(\frac{\partial u_p}{\partial y} \right)} \right]_{P_0}, \quad d_{jq} = \left[\frac{\partial g_j}{\partial \left(\frac{\partial v_q}{\partial x} \right)} \right]_{P_0};$$

b) i termini non scritti dipendono soltanto dalle derivate delle u_i e v_j di ordine minore di $n+m+1$ nelle x, y, z e di ordine minore di $n+1$ nelle x, y .

Queste ultime uguaglianze (4) determinano, per ricorrenza, i valori delle derivate di ordine $n+m+1$ se è non-singolare la matrice, del sistema, ossia la

$$(6) \quad M = \begin{vmatrix} E_k & 0 & 0 & \dots & 0 & -B & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -A & E_k & 0 & \dots & 0 & 0 & -B & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A & E_k & \dots & 0 & 0 & 0 & -B & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_k & 0 & 0 & 0 & \dots & -B \\ -C & 0 & 0 & \dots & 0 & E_k & D & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -C & 0 & \dots & 0 & 0 & E_k & D & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -C & \dots & 0 & 0 & 0 & E_k & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -C & 0 & 0 & 0 & \dots & E_k \end{vmatrix},$$

dove

$$(6') \quad A = (a_{ip}) \quad ; \quad B = (b_{iq}) \quad ; \quad C = (c_{jp}) \quad ; \quad D = (d_{jq}),$$

$$(i, p = 1, 2, \dots, h \quad ; \quad j, q = 1, 2, \dots, k),$$

essendo E_h ed E_k matrici unità risp. del tipo $h \times h$ e $k \times k$.

Quest'ultima circostanza ha luogo (ved. per esempio [2], p. 15) quando

$$C) \quad |a_{ij}|, \quad |b_{ij}|, \quad |c_{ij}|, \quad |d_{ij}| \leq \rho < \frac{1}{h+k},$$

ciò che supporremo d'ora innanzi verificato, quando inoltre nessuna delle matrici A, B, C, D sia identicamente nulla. Se $A \equiv 0$, si trova facilmente $\det M = [\det(E - CB)]^n$, onde la condizione di non singolarità si riduce a $\det(E - CB) \neq 0$. Se $B \equiv 0$, allora $\det M = 1$. In modo analogo si trova $\det M$ quando $C \equiv 0$ o $D \equiv 0$.

Per la dimostrazione della convergenza delle serie di potenze che rappresentano u_i e v_j , si stabiliscono dapprima due lemmi.

LEMMA I. - Se $A \equiv (a_{ij})$, ($i, j = 1, 2, \dots, N$) è una matrice quadrata che soddisfa alle condizioni:

a) $a_{ii} > 0$, $a_{ij} \leq 0$ ($i \neq j$);

b) tutti i minori principali di $\det A$ (incluso $\det A$) sono positivi, allora i reciproci, c_{ij} , degli elementi a_{ij} di $\det A$ sono non-negativi.

LEMMA II. - Se A soddisfa alle condizioni del lemma I e $B \equiv (b_{ij})$ è una matrice soddisfacente alle condizioni

$$(7) \quad |b_{ii}| \geq a_{ii}, \quad |b_{ij}| \leq -a_{ij} \quad (i \neq j),$$

allora i reciproci, c'_{ij} , degli elementi b_{ij} di B soddisfano alle condizioni

$$|c'_{ij}| < c_{ij}.$$

Per la maggiorazione, faremo anzitutto una trasformazione riducente i dati iniziali $x_0, y_0, z_0, \alpha_i, \beta_j$ allo zero, e utilizzeremo la funzione

$$(8) \quad F(x, y, z, U_i, V_j, \frac{\partial U_i}{\partial x}, \frac{\partial V_j}{\partial y}, \frac{\partial U_i}{\partial z}, \frac{\partial V_j}{\partial z}) \equiv$$

$$\frac{M}{(1 - \frac{t}{\sigma}) \prod_{i=1}^h \left(1 - \frac{1}{\pi} U_i\right) \left(1 - \frac{1}{\tau} \frac{\partial U_i}{\partial y}\right) \left(1 - \frac{1}{\tau} \frac{\partial U_i}{\partial z}\right) \prod_{j=1}^k \left(1 - \frac{1}{\pi} V_j\right) \left(1 - \frac{1}{\tau} \frac{\partial V_j}{\partial x}\right) \left(1 - \frac{1}{\tau} \frac{\partial V_j}{\partial z}\right)} + \left(\rho - \frac{M}{\tau}\right) \left\{ \sum_{i=1}^h \frac{\partial U_i}{\partial y} + \sum_{j=1}^k \frac{\partial V_j}{\partial x} \right\},$$

dove $t = x + y + z$, M è un limite superiore delle funzioni f_i e g_j in V , ρ essendo il valore introdotto in C). Il termine addizionale

$$\left(\rho - \frac{M}{\tau}\right) \left(\sum_i \frac{\partial U_i}{\partial y} + \sum_j \frac{\partial V_j}{\partial x} \right)$$

va aggiunto soltanto nell'ipotesi $\rho < M/\tau$, per non imporre condizioni supplementari al rapporto M/τ analoghe alla C); se $\rho \geq M/\tau$, detto termine è

inutile. La F espressa dalla (8) risulta evidentemente una maggiorante per f_i e g_j . D'altra parte, il sistema

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{\partial U_i}{\partial x} = \frac{\partial V_j}{\partial y} = F(x, y, z, \dots) \\ U_i(0, y, z) = V_j(x, 0, z) = 0 \end{cases}$$

ammette un integrale analitico, $U(t)$, funzione di t . Esso può anche venire definito dal sistema

$$\begin{cases} \lambda \left(1 - \frac{1}{\tau} \frac{dU}{dt} \right)^{2(h+k)} \cdot \frac{dU}{dt} = G(t, U), \\ U(0) = 0, \end{cases}$$

dove

$$\lambda = 1 - \left(\rho - \frac{M}{\tau} \right) (h + k), \quad G(t, U) = \frac{M}{\left(1 - \frac{t}{\sigma} \right) \left(1 - \frac{1}{\pi} U \right)^{h+k}}.$$

Partendo dai lemmi I e II, si mostra che il suddetto integrale analitico è una maggiorante per l'integrale del sistema (2) (coi dati ridotti a zero). Risulta dunque il

TEOREMA. — *Se sono soddisfatte le condizioni A) B) C) allora esiste un intorno V del punto (x_0, y_0, z_0) nel quale il sistema (2) ammette un integrale analitico.*

OSSERVAZIONE. — Se $A \equiv 0$, la condizione C va sostituita dalla:

$$C'') \quad |b_{ij}|, |c_{ij}|, |d_{ij}| < \frac{1}{V_{hk}};$$

se $B \equiv 0$, la condizione C) svanisce e nella funzione maggiorante F , il termine additivo può venire soppresso.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. HAIMOVICI, *Sur une généralisation du problème de Cauchy-Kowalewsky*, « C. R. Paris » T. 252, p. 1098 (1961).
 [2] M. PARODI, *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices et ses applications*, Paris, Gauthier-Villars 1959.

Matematica. — *Une nouvelle démonstration du théorème de F. J. Anscombe.* Nota di SILVIU GUIASU, presentata (*) dal Socio M. PICONE.

Dans ce travail, nous donnons une nouvelle démonstration du théorème limite central de F. J. Anscombe [1], différente de la dernière démonstration de ce théorème donnée par A. Rényi en 1957 [3]. Nous utilisons dans la démonstration l'opérateur de contraction défini par H. F. Trotter [4].

1. — NOTATIONS.

Soit:

$\mathcal{L}^2(E, \mathcal{H}, P)$ — l'ensemble des variables aléatoires de carré intégrable, définies sur le champ de probabilité $\{E, \mathcal{H}, P\}$.

(S, K) — l'ensemble de variables (familles des variables) aléatoires indépendantes dans le sens de Steinhaus-Kač.

M_1, M_2 — les moments de premier ordre et de deuxième ordre.

C — l'ensemble des fonctions bornées, définies sur $(-\infty, +\infty)$, continues, avec les valeurs réelles. Pour $f \in C$ la norme est: $\|f\| = \sup_{x \in (-\infty, +\infty)} |f(x)|$

\Rightarrow — le signe de l'implication.

F — la fonction de distribution de variable aléatoire $x(\xi)$:

$P(x(\xi) < a) = F(a)$.

2. — PRÉLIMINAIRES.

Soit $x(\xi)$ une variable aléatoire, et F sa fonction de distribution. Soit pour une fonction $f \in C^2$, l'opérateur de contraction:

$$(T_x f)(y) = \int_{\mathbb{R}} f(a+y) dF(a) \quad \text{où } y \in \mathbb{R} \quad (\mathbb{R} = \text{l'ensemble des nombres réels}).$$

$$T_x f: C \rightarrow C \quad ; \quad \|T_x f\| \leq \|f\|.$$

Soit α une variable aléatoire gaussienne, avec la fonction de distribution:

$$F(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y e^{-\frac{u^2}{2}} du.$$

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

LEMME: Soit $(x_n)_{1 \leq n < \infty}$ une suite des variables aléatoires et $\{F_n\}_{1 \leq n < \infty}$ les fonctions des distributions. Alors:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|T_{x_n} f - T_x f\| = 0 \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} F_n(y) = F(y)^{(1)}.$$

THÉORÈME: Soit $(x_n)_{1 \leq n < \infty}$ une suite des variables aléatoires, avec les conditions suivantes:

$$(x_n)_{1 \leq n < \infty} \in (SK) ; \quad M_1(x_n) = 0 ; \quad M_2(x_n) = 1 \quad (1 \leq n < \infty)$$

et soit:

$$x_{(n)}(\xi) = x_1(\xi) + \dots + x_n(\xi).$$

Alors:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\| T_{\frac{x_{(n)}(\xi)}{\sqrt{n}}} f - T_a f \right\| = 0^{(1)}.$$

3. - THÉORÈME DE F. J. ANSCOMBE.

Soit une suite des variables aléatoires: $(x_j)_{1 \leq j < \infty}$ avec les conditions:

- (1) $(x_j)_{1 \leq j < \infty} \subset \mathcal{L}^2(E, \mathcal{H}, P)$
- (2) $(x_j)_{1 \leq j < \infty} \in (SK)$
- (3) $M_1(x_j) = 0 ; \quad M_2(x_j) = 1 \quad (1 \leq j < \infty)$
- (4) $F_j = F \quad (1 \leq j < \infty)$

Nous posons:

$$x_{(n)}(\xi) = x_1(\xi) + \dots + x_n(\xi).$$

Soit v_n une variable aléatoire avec des valeurs entières positives de l'argument n naturel, avec la propriété que: v_n/n converge en probabilité vers une constante $c > 0$ quand n tend vers l'infini.

Alors:

$$(5) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\frac{x_{(v_n)}(\xi)}{\sqrt{v_n}} < y\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y e^{-\frac{u^2}{2}} du.$$

Démonstration: v_n/n converge en probabilité vers $c > 0$, alors: pour tous $\varepsilon > 0$ il existe un n_0 de telle sorte que pour: $n \geq n_0$ nous avons:

$$(6) \quad P(|v_n - cn| > c\varepsilon n) \leq \varepsilon.$$

Soit les parties entières:

$$(7) \quad N_1 = [c(1 - \varepsilon)n] ; \quad N_2 = [c(1 + \varepsilon)n].$$

(1) La démonstration est en [4].

Évidemment:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} N_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} N_2 = \infty.$$

Pour une variable aléatoire $x(\xi)$:

$$(8) \quad (T_x f)(y) = \int_{\mathbb{R}} f(a+y) dF(a) = \int_{\mathbb{E}} f(x(\xi) + y) dP(\xi) \quad (\text{voir [2] pp. 143})$$

$$\begin{aligned} f \in C^2 \Rightarrow (T_x f)(y) &= f(y) \int_{\mathbb{E}} dP(\xi) + f'(y) \int_{\mathbb{E}} x(\xi) dP(\xi) \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{E}} f''(\eta) x^2(\xi) dP(\xi) = f(y) \cdot P(\mathbb{E}) + f'(y) \cdot M_1(x(\xi)) \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{E}} f''(\eta) x^2(\xi) dP(\xi) = f(y) + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{E}} f''(\eta) x^2(\xi) dP(\xi) \end{aligned}$$

$$\eta \in (y, y + x(\xi)).$$

Alors:

$$\begin{aligned} \left| \frac{(T_{x(v_n)} f)(y)}{\sqrt{v_n}} - \frac{(T_{x(N_1)} f)(y)}{\sqrt{N_1}} \right| &\leq \frac{1}{2} \int_{\mathbb{E}} \left| f''(\eta) \frac{x_{(v_n)}^2(\xi)}{v_n} - f''(\eta^*) \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right| dP(\xi) \\ &\leq \frac{\|f''\|}{2} \int_{\mathbb{E}} \left(\frac{x_{(v_n)}^2(\xi)}{v_n} + \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right) dP(\xi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta &\in \left(y, y + \frac{x(v_n)}{\sqrt{v_n}} \right) \\ \eta^* &\in \left(y, y + \frac{x(N_1)}{\sqrt{N_1}} \right). \end{aligned}$$

Nous considérons la partition: $\mathbb{E} = E_1 \cup E_2$ où pour toutes les valeurs de v_n :

$$E_1 = \{ \xi \mid |x_{(v_n)}(\xi)| > \varepsilon' \sqrt{v_n} \} = \bigcup_{m=0}^{\infty} (\{ |x_{(m)}(\xi)| > \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\}) = E'_1 \cup E''_1$$

$$E'_1 = \bigcup_{|m - cn| \leq c\varepsilon n} (\{ |x_{(m)}(\xi)| > \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\})$$

$$E''_1 = \bigcup_{|m - cn| > c\varepsilon n} (\{ |x_{(m)}(\xi)| > \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\})$$

à nouveau:

$$E_2 = \{ \xi \mid |x_{(v_n)}(\xi)| \leq \varepsilon' \sqrt{v_n} \} = \bigcup_{m=0}^{\infty} (\{ |x_{(m)}(\xi)| \leq \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\}) = E'_2 \cup E''_2$$

$$E'_2 = \bigcup_{|m - cn| \leq c\varepsilon n} (\{ |x_{(m)}(\xi)| \leq \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\})$$

$$E''_2 = \bigcup_{|m - cn| > c\varepsilon n} (\{ |x_{(m)}(\xi)| \leq \varepsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\}).$$

La dernière intégrale se décompose ainsi:

$$\int_{\mathbb{E}} = \int_{E_1} + \int_{E'_1} + \int_{E''_1} + \int_{E_2} = I_1 + I'_1 + I_2 + I''_2.$$

a) Alors:

$$I'_1 = \int_{E'_1} \left(\frac{x_{(m)}^2(\xi)}{m} + \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right) dP(\xi),$$

mais:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \epsilon' \sqrt{m} = \infty \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} P(|x_{(m)}(\xi)| > \epsilon' \sqrt{m}) = 0 \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} P(E'_1) = 0 \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} I'_1 = 0.$$

b) La condition (6) implique $P(E'_1) \leq \epsilon$, $P(E''_2) \leq \epsilon^{(2)}$ et la continuité absolue de l'intégrale implique que:

$$I''_1 = \int_{E''_1} \left(\frac{x_{(m)}^2(\xi)}{m} + \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right) dP(\xi) < \epsilon^*$$

$$I''_2 = \int_{E''_2} \left(\frac{x_{(m)}^2(\xi)}{m} + \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right) dP(\xi) < \epsilon^*.$$

c) Ensuite:

$$I_2 = \int_{E_2} \left(\frac{x_{(m)}^2(\xi)}{m} + \frac{x_{(N_1)}^2(\xi)}{N_1} \right) dP(\xi) \leq \int_{E_2} \left(\frac{\epsilon' m}{m} + \frac{\epsilon' N_1}{N_1} \right) dP(\xi) \leq 2 \epsilon'.$$

En posant $2 \epsilon' + 2 \epsilon^* = \epsilon$ nous avons:

$$\left\| \frac{T_{x_{(v_n)}} f}{\sqrt{v_n}} - \frac{T_{x_{(N_1)}} f}{\sqrt{N_1}} \right\| \leq \frac{1}{2} \|f''\| (I'_1 + \epsilon).$$

Alors, après le théorème énoncé en 2°, quand $n \rightarrow \infty$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{T_{x_{(v_n)}} f}{\sqrt{v_n}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{T_{x_{(N_1)}} f}{\sqrt{N_1}} = T_a f$$

et le lemme nous montre que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\frac{x_{(v_n)}(\xi)}{\sqrt{v_n}} < \gamma\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\gamma} e^{-\frac{u^2}{2}} du.$$

$$(2) E''_1 = \bigcup_{|m - cn| > c\epsilon n} A_m^n \text{ où nous avons noté:}$$

$$A_m^n = \{ |x_{(m)}(\xi)| > \epsilon' \sqrt{m} \} \cap \{v_n = m\}.$$

Les A_m^n sont disjointes, alors:

$$\begin{aligned} P(E''_1) &= \sum_{|m - cn| > c\epsilon n} P(A_m^n) \leq \sum_{|m - cn| > c\epsilon n} P_{(v_n = m)}(|x_{(m)}(\xi)| > \epsilon' \sqrt{m}) \cdot P(v_n = m) \\ &\leq P(|m - cn| > c\epsilon n) \leq \epsilon. \end{aligned}$$

De la même manière on a:

$$P(E''_2) \leq \epsilon.$$

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] F. J. ANSCOMBE, *Large-sample theory of sequential estimation*, « Proc. Cambridge Phil. Soc. », 48, p. 600 (1952).
- [2] O. ONICESCU, G. MIHOC, C. T. IONESCU-TULCEA, *Calculul probabilităților și aplicații*, București 1956 (en roumain).
- [3] A. RÉNYI, *On the asymptotic distribution of the sum of a random number of independent random variables*, « Acta Math. Acad. Sci. Hung. », t. VIII, fasc. 1-2, pp. 193-199 (1957).
- [4] H. F. TROTTER, *An elementary proof of the central limit theorem*, « Arch. Math. », 10, pp. 226-234 (1959).
- [5] A. RÉNYI, *On the central limit theorem of a random number of independent random variables*, « Acta Math. Acad. Sci. Hung. », t. IX, fasc. 1-2, pp. 226-234 (1960).

Matematica. — *Forme di Kobayashi e immersione locale.* Nota di H. GUGGENHEIMER, presentata (*) dal Socio E. BOMPIANI.

Tutte le varietà e applicazioni considerate in questa Nota sono almeno tre volte differenziabili.

S. S. Chern [1] ha stabilito la formula di dualità che collega le classi caratteristiche tangenti e normali di una varietà compatta M^n immersa in uno spazio cartesiano R^{n+N} . Da questa ha dedotto alcune condizioni necessarie per la possibilità di una immersione globale di M^n in R^{n+1} e R^{n+2} . S. Kobayashi [2] ne ha derivato la corrispondente formula per le classi di Pontryagin mediante calcoli sulle forme differenziali. Egli mette anche in luce che sussiste una relazione di dualità estremamente semplice tra le co-classi (introdotte per primo da Chern) date dalle forme differenziali chiuse

$$(1) \quad t_r = \sum_{i_1+i_2+\dots+i_r} \Omega_{i_1}^{i_1} \wedge \Omega_{i_2}^{i_2} \wedge \dots \wedge \Omega_{i_r}^{i_r}$$

ove Ω_i^j è la matrice di curvatura di Cartan di una struttura Riemanniana su M^n . È facile proseguendo il ragionamento di Kobayashi ottenere risultati esattamente paralleli comprovanti il teorema di dualità per le classi di Chern relative all'immersione di una varietà complessa compatta M_n nello spazio cartesiano complesso C_{n+N} (1). Se $N > n$, le classi caratteristiche normali di dimensioni maggiori di N si annullano.

Tutti i diversi tipi di classi caratteristiche, date da applicazioni in spazi Grassmanniani, sono definiti solo su varietà compatte. Tuttavia le forme differenziali per mezzo delle quali possono essere calcolate hanno senso localmente, e ciò anche su varietà non compatte. La dimostrazione di Kobayashi del teorema di dualità di Wu, mostra che la formula integrale di questo teorema è dedotta dalla corrispondente formula differenziale locale. Si possono fare applicazioni alle condizioni locali di possibilità di una immersione isometrica di un intorno UCM_n in C_{n+N} se siamo in grado di mostrare che la forma che rappresenta la classe caratteristica normale di dimensione $N+1$ di fatto si annulla anziché essere puramente una forma derivata. Il compito principale di questa Nota è di mostrare che questo è il caso per $N=1, 2$, ma non in generale per $N > 2$. Come conseguenza otteniamo una serie di identità sul tensore di curvatura che sono condizioni necessarie (ma non sufficienti) perché UCM si possa immergere in C_{n+1} , C_{n+2} . Come è suggerito nel lavoro di Kobayashi, la formulazione più semplice si ottiene restringendo la nostra attenzione alle forme di Kobayashi t_n .

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) Gli indici in basso indicano la dimensione complessa.

Dalla formula III [2], si è visto che la r -forma rappresentante una classe caratteristica normale può annullarsi identicamente solo se $(r-1)t_r$ è un certo polinomio in t_1, \dots, t_{r-1} con coefficienti interi.

Se U è immerso in C_{n+N} , possiamo scegliere una famiglia di riferimenti unitari in C_{n+N} nei quali i primi n vettori formino un riferimento su U . Per i calcoli gli indici latini minuscoli varieranno da 1 a n , gli indici maiuscoli da $n+1$ a $n+N$, e gli indici greci da 1 a $n+N$.

La connessione di Levi-Civita è data da $\omega^\alpha, \omega^\beta$,

$$d\omega_\alpha^\beta = \Sigma_\sigma \omega_\alpha^\sigma \wedge \omega_\sigma^\beta \quad \omega_\alpha^\sigma + \bar{\omega}_\sigma^\alpha = 0.$$

La curvatura indotta su U è data da

$$(2) \quad \Omega_i^j = \Sigma \omega_i^A \wedge \omega_A^j = -\Sigma \omega_i^A \wedge \bar{\omega}_A^j.$$

Caso 1: $N = 1$. - Si ha:

$$\begin{aligned} \Omega_i^j &= \omega_i^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^j, \quad t_i = \Sigma \Omega_i^i, \\ t_r &= \Sigma \omega_{i_1}^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^{i_2} \wedge \dots \wedge \omega_{i_r}^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^{i_r} \\ &= (-1)^{r-1} \Sigma \omega_{i_1}^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^{i_1} \wedge \dots \wedge \omega_{i_r}^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^{i_r} = (-1)^{r-1} t_r^r. \end{aligned}$$

Se una metrica hermitiana di dimensione complessa n può realizzarsi localmente come metrica di una ipersuperficie in C_{n+1} , allora $t_r = (-1)^{r-1} t_r^r$

$$(3) \quad \sum_{\substack{i_2, \dots, i_r \\ [a_1, \dots, a_r] \\ [b_1, \dots, b_r]}} R_{i_1, a_1}^{i_2} R_{i_2, a_2}^{i_3} \dots R_{i_r, a_r}^{i_r} = (-1)^r \sum_{\substack{[a_1, \dots, a_r] \\ [b_1, \dots, b_r]}} R_{a_1}^{b_1} R_{a_2}^{b_2} \dots R_{a_r}^{b_r} \quad (2)$$

per $r = 2, \dots, n$. Il simbolo $[\dots]$ indica come al solito la parte antisimmetrica.

Osservazione. - La corrispondente condizione per una metrica Riemanniana di essere metrica di una ipersuperficie locale in R^{n+1} è $t_r = 0$, o

$$(4) \quad \Sigma_{i_1, [a_1, b_1]} R_{i_2, a_2}^{i_3} \dots R_{i_r, a_r}^{i_r} = 0 \quad r = 1, \dots, n.$$

Caso 2: $N = 2$. - Qui i calcoli sono più complicati, ma da

$$\Omega_i^j = \omega_i^{n+1} \wedge \omega_{n+1}^j + \omega_i^{n+2} \wedge \omega_{n+1}^j,$$

si possono immediatamente verificare le seguenti relazioni:

$$(5) \quad -2 t_3 = 3 t_2 t_1 + t_1^3$$

$$(6) \quad 2 t_4 = 2 t_2 t_1^2 + t_1^4 - t_2^2,$$

(2) Il tensore di Ricci complesso è definito da $\Sigma \Omega_i^i$.

che possono tradursi in condizioni necessarie perché U si possa immergere in C_{n+2} :

$$\begin{aligned}
 (7) \quad & -2 \sum_{\substack{[a_1, a_2, a_3] \\ [b_1, b_2, b_3]}} R_{i_1, a_1 b_1}^{i_2} R_{i_2, a_2 b_2}^{i_3} R_{i_3, a_3 b_3}^{i_1} = \\
 & = \sum_{\substack{[a_1, a_2, a_3] \\ [b_1, b_2, b_3]}} \{ 3 R_{i_1, a_1 b_1}^{i_2} R_{i_2, a_2 b_2}^{i_1} R_{a_3 b_3} + R_{a_1 b_1} R_{a_2 b_2} R_{a_3 b_3} \}, \\
 & \sum_{\substack{[a_1, a_2, a_3] \\ [b_1, b_2, b_3]}} \{ 2 R_{i_1, a_1 b_1}^{i_2} R_{i_2, a_2 b_2}^{i_3} R_{i_3, a_3 b_3}^{i_4} R_{i_4, a_4 b_4}^{i_1} - \\
 & - 2 R_{i_1, a_1 b_1}^{i_2} R_{i_2, a_2 b_2}^{i_1} R_{a_3 b_3} R_{a_4 b_4} - R_{a_1 b_1} R_{a_2 b_2} R_{a_3 b_3} R_{a_4 b_4} + \\
 & + R_{i_1, a_1 b_1}^{i_2} R_{i_2, a_2 b_2}^{i_1} R_{i_3, a_3 b_3}^{i_4} R_{i_4, a_4 b_4}^{i_3} \} = 0.
 \end{aligned}$$

(Osservazione. — Le corrispondenti condizioni nel caso reale, $U^n \rightarrow R^{n+2}$, sono semplicemente $2 t_{ek} = (-1)^{k-1} t_{2,}^k$, e quella banale $t_{2, k+1} = 0$).

Caso 3: $N > 2$. — Se le espressioni analitiche per $\omega_i^{n+1}, \omega_i^{n+2}, \dots, \omega_i^{n+N}$, sono tutte differenti, si vede immediatamente che nessun t_r può essere un polinomio in t_1, \dots, t_{r-1} poiché ci possono essere monomi contenuti in t_r ($r > 3$) che non permettono un riordinamento delle ω_i^A in modo da creare un ciclo di indici $i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \dots \rightarrow i_k \rightarrow i_1$, con $k < r$. Questo prova che per $2 < N < n$ (si veda [2]) non occorre che le forme p_r^* si annullino identicamente per $N < r \leq n$. D'altra parte, se $\omega_i^{n+1} = \dots = \omega_i^{n+N}$, $i = 1, \dots, n$, vale la relazione (3). Questa condizione non può essere sufficiente.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] SHIING-SHEN CHERN, *On the Multiplication in the characteristic Ring of a Sphere Bundle*, «Ann. of Math.», 49, pp. 362-372 (1948).
- [2] SHOSHICHI KOBAYASHI, *Canonical Connection and Pontrjagin Classes*, «Nagoya Math. J.», II, pp. 93-110 (1957).

Economia matematica. — *Energia, entropia e sintropia di un sistema economico.* Nota di SALVATORE CHERUBINO, presentata (*) dal Socio B. SEGRÉ.

Le analogie tra nozioni e concetti di scienze diverse forniscono spesso utili e proficue occasioni per accelerare lo sviluppo ed il progresso scientifico. In questi accostamenti la matematica fornisce molte volte lo strumento idoneo per indagare profondamente le conseguenze che possono derivarne e permette di avvicinare scienze che sembrano assai distanti, facendo anche constatare se le analogie riguardano proprietà puramente formali ovvero strutturali e conoscere sino a qual punto si estenda l'analogia riscontrata e quali siano le diversità essenziali.

Così è del concetto di *entropia* che dalla termodinamica è stato, dal Fantappiè⁽¹⁾, trasferito alla biologia e che ora si vuole introdurre in economia⁽²⁾. L'analogia con la termodinamica vale solo fino ad un certo punto, causa la sostanziale diversità di natura del calore e di quella che può dirsi *energia* di un sistema economico. Questa si riconosce nel reddito conseguito il cui rapporto con la superproduzione relativa allo stesso intervallo di tempo dà una funzione del tempo che, continuando l'analogia, può dirsi *temperatura* o potenziale del sistema, mentre la surproduzione sarà la sua *capacità*.

La nozione di *rendimento* si dà anch'essa, come pel calore, e si prova facilmente che è minore dell'unità, ottenendo così una delle tre forme del secondo principio di Carnot-Clausius.

A differenza dei fenomeni termici, in quelli economici si presenta una componente entropica da sola o insieme ad una sintropica: la prima tende al livellamento, l'altra allo sviluppo.

Il procedimento matematico conduce anche alle condizioni di reversibilità, che vengono generalmente soddisfatte quando si percorrano cammini analoghi a quello di Carnot, ovvero sussista l'equilibrio generale; questo consente pure la invertibilità e rende valido il principio di causalità, spesso, invece, sostituito da quello di casualità o stocasticità.

1. Durante l'intervallo di tempo (t_0, t_1) nel quale la matrice \mathbf{a} dei coefficienti di scambio è costante, le attività economiche di un sistema siano ripartite in n settori. Siano \mathbf{X} , \mathbf{R} , \mathbf{Y}^* gli n -vettori delle produzioni, dei redditi e dei consumi (ammortamenti compresi) verificatisi da t_0 a t , $t_0 \leq t \leq t_1$ e

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) Cfr. in particolare: LUIGI FANTAPPIÈ, *Principi di una teoria unitaria del mondo fisico e biologico* (Roma, Humanitas Nova, 1944).

(2) G. PALOMBA, *L'Espansione capitalistica* (Napoli, Giannini, 1961), Appendice al cap. XVIII, pp. 183-198.

sia \mathbf{p} il vettore dei prezzi di costo delle n produzioni all'istante t : questi vettori siano funzioni del tempo, continue e derivabili quante volte occorra ⁽³⁾. Indicando con \mathbf{I} la matrice identica di ordine n , hanno luogo le seguenti disuguaglianze:

$$(1) \quad [\mathbf{I} - \mathbf{a}] \mathbf{X}_{-x} \geq \mathbf{Y}_{-x}^* \quad ; \quad \mathbf{R}_{-x} \geq [\mathbf{I} - \mathbf{a}] \mathbf{X}_{-x}.$$

Se \mathbf{S}_{-x}^* è il vettore della surproduzione, differenza tra i due membri della prima delle (1), si dirà *calore* od *energia* del sistema all'istante t la quantità:

$$(2) \quad \mathbf{p} \mathbf{R}_{-x} = TV = Q \quad ; \quad V = \mathbf{p} \mathbf{S}_{-x}^*$$

T e V essendo funzioni di t dette *temperatura* (o potenziale) e *capacità* del sistema all'istante t . A causa delle (1) è sempre $T \geq 1$, $V \geq 0$.

Se all'istante t vale l'equilibrio generale, nelle (1) sussiste la uguaglianza e riesce $V = 0$; altrimenti V e Q sono entrambe funzioni positive di t . Posto:

$$(3) \quad Q_1 = \mathbf{p} \mathbf{I} \mathbf{R}_{-1} = T_1 V \quad ; \quad Q_2 = \mathbf{p} \mathbf{a} \mathbf{R}_{-1} = T_2 V$$

si ha $T_1 > T_2$ ed il rapporto:

$$(4) \quad \mathcal{R} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \leq 1$$

si dice *rendimento* del sistema all'istante t ; il massimo-minimo o minimo-massimo di esso si trova eguale ad $\mathcal{R} = 1 - r$, essendo r l'inverso del coefficiente di espansione lineare dell'economia considerata, ossia la radice caratteristica di massimo modulo e positiva della matrice \mathbf{a} dei coefficienti di scambio ⁽⁴⁾.

2. L'integrale curvilineo:

$$(4) \quad \int_{C_{AB}} \frac{dQ}{T}$$

si dice *variazione di entropia* del sistema nel percorrere da A e B la curva continua rettificabile C_{AB} che rappresenta la trasformazione che fa passare dallo stato A a quello B. Se C è un ciclo reversibile, cioè una curva chiusa somma di un numero finito o di un'infinità numerabile di cicli come quello di Carnot, l'integrale (4) vale zero.

In economia non essendoci un principio analogo a quello di Clausius (benché il rendimento sia ≤ 1), l'entropia non sempre aumenta sino a un massimo, né è sempre ≤ 0 su ogni curva o trasformazione irreversibile.

Sorge allora il problema di determinare quali sono le trasformazioni, o curve, minimanti o massimanti dell'integrale dell'entropia. Il Calcolo delle variazioni assicura che, se la funzione:

$$(5) \quad \frac{dQ}{T} = V d \log T + dV,$$

(3) L'intervallo (t_0, t_1) lo chiamiamo ciclo di produzione se è compreso tra due *pause* durante le quali queste ipotesi non si verificano tutte.

(4) S. CHERUBINO, *Sull'espansione lineare economica*, (« Rend. Mat. », Roma, vol. 18, 1959, pp. 140-156) § 3, pp. 152-156.

conserva segno costante, esiste l'estremale minimante o massimante e che, se uno solo dei punti A, B è fisso, affinché tale estremale esista occorre che l'estremo libero corrisponda ad un istante nel quale la temperatura è stazionaria, oppure valga l'equilibrio di produzione.

3. Quando, permanendo l'equilibrio di produzione, la surproduzione S^* è zero, allora la variazione di entropia, lungo qualsiasi curva continua rettificabile aperta o chiusa del quadrante positivo degli assi V, T, è sempre zero, insieme all'energia.

Se S^* non è zero in tutto (t_0, t_1) , l'energia del sistema non è identicamente zero ed importa approfondire i legami tra super-produzione e reddito, quindi di questo col profitto imprenditoriale. Ad esempio, dalle (2)-(5) si ha che il reddito cresce (decresce) insieme alla temperatura, quando siano costanti la surproduzione ed i prezzi; cresce (decresce) anche insieme alla velocità dei prezzi, rimanendo costanti surproduzione e temperatura. Entrambi i casi sono caratterizzati dalla positività (negatività) della funzione integranda di (4). Esiste allora l'estremale minimante (massimante) dell'integrale dell'entropia ⁽⁵⁾, mentre in ogni altro caso, tale problema non è senz'altro risolubile.

4. Si è fatto altrove ⁽⁶⁾ rilevare che l'economia astratta non si fonda sul presupposto dell'equilibrio generale, che sarebbe responsabile, in buona parte, dello scarso successo delle ricerche econometriche. Qui si constata che la validità o non validità dell'equilibrio generale è un fatto essenziale: *generale* vuol dire sussistente con stabilità in un intervallo di tempo non troppo piccolo e per tutte le grandezze che figurano nelle disuguaglianze caratteristiche, ciascuna delle quali diventa uguaglianza. In tale caso, queste relazioni sono tutte invertibili: ad esempio, la prima delle (1), presa col solo segno uguale, potrebbe scriversi:

$$(6) \quad \mathbf{X}_{-1} = [\mathbf{I} - \mathbf{a}]^{-1} \mathbf{Y}_{-1}^*,$$

che equivarrebbe perfettamente ad essa. Se l'equilibrio generale, vale in tutto un intervallo di tempo, ogni trasformazione che avviene in esso e si esprime con sole equazioni risolubili riesce invertibile. Ma poiché non è così per tutte le trasformazioni, segue che i fenomeni economici non sono deterministici in senso stretto, cioè non vale il principio di causalità, il quale può essere sostituito da quello di stocasticità, valevole, ad esempio, per quelle trasformazioni, entropiche, in cui la funzione integranda di (4) si conserva non positiva in tutto l'intervallo di integrazione. Infatti, iniziando detto intervallo dall'origine del tempo ($t_0=0$) e prendendo come unità di misura dell'energia Q

(5) L. TONELLI, *Calcolo delle variazioni*, vol. II. (Bologna, Zanichelli, 1923), cap. IV, n. 83, pp. 273-274.

(6) S. CHERUBINO, *Sulla metodologia dell'economia astratta*, « *Politica economica* », luglio-settembre 1961, pp. 1637-1653.

il valore di essa in t_0 , dal fatto che $T \geq 1$, segue $Q = TV \leq 1$, sicché Q e V possono interpretarsi come valori di una probabilità. Sussiste il viceversa.

Non così per le trasformazioni sintropiche. non entropiche.

5. La nozione di entropia-sintropia ha un ufficio essenziale in vari problemi economici; fra l'altro, serve ad illuminare la questione delle variazioni secolari dei prezzi (di costo) in relazione allo sviluppo. Infatti si trova che in ogni epoca, cioè in ogni periodo di tempo di struttura economica costante salvo lievi variazioni e brevi pause, i prezzi di costo generalmente tendono ad aumentare, fluttuando, simultaneamente alle produzioni di ciascun settore. Questa tendenza di fondo è quella che sorregge lo sviluppo, che esige, fra l'altro, il potenziamento degli impianti fissi. Contando sulla maggior sovrapproduzione futura, ma prossima, oggi si usa ammortizzare gli impianti in più breve tempo; così, frattanto, si diminuisce la surproduzione, con conseguenze ovvie.

È perciò opportuna la ricerca di mezzi coi quali l'entropia del sistema diventa sintropia, ad esempio tali che sia positiva addirittura la funzione (5). Dopo di che si determineranno trasformazioni economiche coincidenti o abbastanza vicine all'estremale minimante dell'integrale stesso.

Sorge allora il problema di evitare trasformazioni che contrastino il progresso sociale. Occorre perciò definire anzitutto cosa si intende per progresso sociale, ed istituire criteri per distinguere le trasformazioni che lo favoriscono da quelle che lo impediscono. Questi criteri si riferiranno all'integrale (4): ciò richiederà un'accurata analisi dei legami esistenti tra reddito e surproduzione, cioè della relazione:

$$pR_{-1} = T pS_{-1}^*.$$

Ne viene che detto problema si concreta nell'opportuna scelta della funzione T . In luogo di p ed R possono introdursi i costi di lavoro e gli investimenti, nonché, invece di S^* , le produzioni ed i consumi.

Topologie algébrique. — *Un théorème de finitude pour la cohomologie des faisceaux.* Nota di FRANÇOIS NORGUET, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

THÉOREME. — *Sur un espace topologique X localement compact et paracompact, soit N un faisceau de Fréchet compact, calculable pour les degrés $\leq p$; soit G un ouvert relativement compact et paracompact de X , tel que l'application canonique de $H^p(X, N)$ dans $H^p(G, N)$ soit surjective. Alors la dimension de l'espace vectoriel $H^p(G, N)$ est finie.*

Selon la terminologie introduite par A. Grothendieck [2], nous disons qu'un faisceau N d'espaces vectoriels (réels ou complexes) sur un espace topologique paracompact X est un *faisceau de Fréchet* si les espaces $\Gamma(U, N)$ de sections de N sur les ouverts U de X sont munis de topologies d'espaces de Fréchet satisfaisant la condition: si U et V sont deux ouverts de X vérifiant $V \subset U$, l'application canonique de $\Gamma(U, N)$ dans $\Gamma(V, N)$ est continue; que F est *compact* si, pour tout ouvert U de X , et pour tout ouvert V relativement compact dans U , l'application canonique de $\Gamma(U, N)$ dans $\Gamma(V, N)$ est compacte⁽¹⁾; que F est *calculable pour les degrés $\leq p$* si, pour tout entier q vérifiant $1 \leq q \leq p$, tout point x de X et tout voisinage U de x , il existe un voisinage $V \subset U$ de x tel que l'homomorphisme canonique de $H^q(U, N)$ dans $H^q(V, N)$ soit nul. Comme tout faisceau analytique cohérent sur une variété analytique complexe est un faisceau de Fréchet compact et calculable [6], le théorème énoncé est utilisable en géométrie analytique (cf. [4]). Sa démonstration repose sur les résultats suivants, dont le premier est dû à L. Schwartz ([3], [5]) et les autres à A. Grothendieck [2]:

1° soient E et F deux espaces de Fréchet, u une application linéaire continue de E sur F , v une application linéaire compacte de E dans F ; alors l'image de $w = u + v$ est un sous-espace fermé, de codimension finie, de F ;

2° soit N un faisceau, calculable pour les degrés $\leq p$, sur un espace topologique paracompact X ; alors:

i) pour tout recouvrement ouvert \mathcal{A} assez fin de X , l'homomorphisme canonique de $H^p(\mathcal{A}, N)$ (groupe d'homologie des cochaînes de Čech de \mathcal{A} à valeurs dans N) dans $H^p(X, N)$ est surjectif;

ii) pour tout recouvrement ouvert \mathcal{A} de X , en existe un autre \mathcal{A}' plus fin tel que tout élément de $H^p(\mathcal{A}, N)$ ayant une image nulle dans H^p

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) Une application linéaire v d'un espace vectoriel topologique (localement convexe et séparé) E dans un espace vectoriel topologique (localement convexe et séparé) F est dite *compacte* s'il existe un voisinage V de O dans E tel que $v(V)$ soit relativement compact dans F .

(X, N) a déjà une image nulle dans $H^p(\mathfrak{U}, N)$ (i.e. dans la suite

$$H^p(\mathfrak{U}, N) \xrightarrow{\alpha} H^p(\mathfrak{V}, N) \xrightarrow{\beta} H^p(X, N)$$

le noyau de l'application composée $\beta \circ \alpha$ est le noyau de α);

iii) donc, pour tout recouvrement ouvert \mathfrak{U} de X assez fin (localement fini), existe un recouvrement ouvert \mathfrak{V} (localement fini) plus fin tel que $H^p(X, N)$ s'identifie canoniquement au quotient de $H^p(\mathfrak{U}, N)$ par le noyau de l'homomorphisme canonique de $H^p(\mathfrak{U}, N)$ dans $H^p(\mathfrak{V}, N)$.

DEMONSTRATION DU THEOREME. — Soit $\mathfrak{X} = (X_i)_{i \in I}$ un recouvrement ouvert, localement fini, de X , tel que l'application canonique de $H^p(\mathfrak{X}, N)$ dans $H^p(X, N)$ soit surjective; soit G' un ouvert de X vérifiant $G \subsetneq G' \subsetneq X^{(2)}$; alors

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{X} \cap G = (U_i)_{i \in I} = (X_i \cap G)_{i \in I} \quad \text{et} \quad \mathfrak{U}' = \mathfrak{X} \cap G' = (U'_i)_{i \in I} = (X_i \cap G')_{i \in I}$$

sont des recouvrements ouverts finis de G et G' respectivement. Dans le diagramme commutatif d'applications canoniques

$$\begin{array}{ccc} H^p(\mathfrak{X}, N) & \xrightarrow{(1)} & H^p(X, N) \\ \downarrow (3) & & \downarrow (2) \\ H^p(\mathfrak{U}', N) & & \\ \downarrow (4) & & \\ H^p(\mathfrak{U}, N) & \xrightarrow{(5)} & H^p(G, N) \end{array}$$

les applications (1) et (2) sont surjectives par hypothèse, donc l'application γ de $H^p(\mathfrak{U}', N)$ dans $H^p(G, N)$, obtenue en composant (4) et (5), est surjective.

Soit \mathfrak{V} un recouvrement ouvert fini de G , tel que le recouvrement de G , formé des adhérences, relatives à G , des ouverts de \mathfrak{V} , soit plus fin que \mathfrak{U} ; soit \mathfrak{V}' un recouvrement ouvert dénombrable de G , plus fin que \mathfrak{V} , tel que $H^p(G, N)$ s'identifie au quotient de $H^p(\mathfrak{V}, N)$ par le noyau de l'application canonique de $H^p(\mathfrak{V}, N)$ dans $H^p(\mathfrak{V}', N)$. On a des applications linéaires:

$$\begin{array}{ccccc} & & C^{p-1}(\mathfrak{V}', N) & & \\ & & \downarrow d & & \\ Z^p(\mathfrak{U}', N) & \xrightarrow{\alpha} & Z^p(\mathfrak{V}, N) & \xrightarrow{\beta} & Z^p(\mathfrak{V}', N) \end{array}$$

où $Z^p(\mathfrak{U}, N)$ désigne le groupe des cocycles de Čech, de degré p , du recouvrement \mathfrak{U} , à valeurs dans N , C^{p-1} celui des cochaînes de degré $p-1$, et d la différentielle des cochaînes de Čech. De plus $H^p(G, N)$ est le quotient de $Z^p(\mathfrak{V}, N)$ par $\beta^{-1}(\text{Im } d)$.

(2) $V \subsetneq U$ signifie: V relativement compact dans U .

Or l'application γ de $H^p(\mathfrak{M}', N)$ dans $H^p(G, N)$ est surjective et se réalise par restriction des cocycles; donc

$$\text{Im } \alpha + \beta^{-1}(\text{Im } d) = Z^p(\mathfrak{N}, N).$$

Soit K le sous-espace de $Z^p(\mathfrak{N}, N) \times C^{p-1}(\mathfrak{N}', N)$ composé des couples (z, c) pour lesquels $\beta z = dc$, σ la projection de K sur $Z^p(\mathfrak{N}, N)$; alors $\text{Im } \sigma = \beta^{-1}(\text{Im } d)$.

Soit u (resp. v) l'application de $Z^p(\mathfrak{M}', N) \times K$ dans $Z^p(\mathfrak{N}, N)$ définie par $u(x, y) = \alpha(x) + \sigma(y)$ (resp. $v(x, y) = -\alpha(x)$); alors $w = u + v$ vérifie $w(x, y) = \sigma(y)$. Les espaces qui interviennent sont des espaces de Fréchet; u est continue et surjective, v est compacte; donc l'image de w est de codimension finie dans $Z^p(\mathfrak{N}, N)$, et $H^p(G, N)$ est de dimension finie.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GRAUERT HANS, *On Levi's problem and the imbedding of real-analytic manifolds*, «Ann. of Math.», 68, pp. 460-472 (1958).
- [2] GROTHENDIECK ALEXANDRE, *Théorèmes de finitude pour la cohomologie des faisceaux*, «Bull. Soc. math. France», 84, pp. 1-7 (1956).
- [3] SCHWARTZ LAURENT, *Homomorphismes et applications complètement continues*, «C. R. Acad. Sci. Paris», 236, pp. 2472-2473 (1953).
- [4] *Séminaire Bourbaki*, Décembre 1958, Exposé 173.
- [5] *Séminaire H. Cartan*, 1953-54, Exposé 16.
- [6] *Séminaire H. Cartan*, 1953-54, Exposé 17.

Meccanica. — *Comportamento di un corpuscolo di prova nel campo gravitazionale einsteiniano.* Nota di CARLO VENINI, presentata (*) dal Socio B. FINZI.

Dalle equazioni di puro campo della teoria einsteiniana della gravitazione Infeld e Schild hanno dedotto la legge di moto della geodetica per una particella di prova, definita mediante un opportuno processo limite e caratterizzata da un polo di ordine -1 [1]. Questi Autori rappresentano la particella gravitante con una singolarità del tensore fondamentale di uno spazio-tempo riemanniano $R_{(m)}$, la quale descrive una linea spazio-temporale $L_{(m)}$, essendo m uno scalare positivo associato alla particella e indipendente dalle sue coordinate.

Ogni spazio-tempo inerente ad una particella gravitante dipende naturalmente dal parametro m e ad esso appartiene la linea oraria della particella stessa. Si presenta spontanea l'identificazione del corpuscolo di prova a quel corpuscolo che percorre la linea L , limite di $L_{(m)}$ allorché m tende a zero, supponendo che $R_{(m)}$ tenda allo spazio-tempo incurvato in assenza della particella gravitante. L costituisce pertanto una linea oraria di quest'ultimo spazio-tempo, o campo base; le componenti del tensore fondamentale del campo base sono ritenute funzioni continue lungo L e soddisfano per ipotesi alle equazioni gravitazionali di puro campo.

Infeld e Schild sviluppano successivamente in serie di potenze di m il tensore fondamentale del cronotopo $R_{(m)}$; esso si presenta così come somma del tensore fondamentale del campo base e di una serie di potenze intere e positive di m . Lo stesso accade per le corrispondenti equazioni gravitazionali, che non contengono tuttavia termini indipendenti da m , poiché, per ipotesi, tali equazioni sono soddisfatte dal campo base. Il comportamento di una particella di prova è caratterizzato in definitiva da un sistema di equazioni non tensoriali che si ottengono da quelle del continuo $R_{(m)}$ dividendone ambo i membri per m e facendo successivamente tendere a zero il parametro m .

Assumendo per il campo base un particolare riferimento di Fermi [2] rispetto al quale la particella di prova è in quiete in un istante \bar{t} prefissato ad arbitrio, Infeld e Schild identificano il corpuscolo ad un polo di ordine -1 , ossia del tipo r^{-1} nella ordinaria distanza r dal suo centro. Il sistema che caratterizza una tale particella risulta così composto da equazioni nelle quali sono presenti termini di ordine -3 e -2 , nonché ulteriori termini di

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

ordine superiore. Nella ricerca degli Autori citati la legge di moto della geodetica costituisce una condizione a priori soltanto necessaria per l'integrazione di questo sistema.

Clauser ha recentemente completato il risultato di Infeld e Schild, mostrando che la legge della geodetica rappresenta una condizione non solo necessaria, ma anche sufficiente [3].

Nella presente Nota dimostro che, contrariamente a quanto avviene per un polo di ordine -1 , è integrabile, all'istante \bar{t} , il sistema di equazioni che regge il comportamento di un generico corpuscolo di prova identificato ad un polo di ordine p diverso da -1 , senza che alcuna condizione venga imposta al moto del corpuscolo stesso. A tal fine spezzo il sistema menzionato in un altro di infinite equazioni ricorrenti, ciascuna delle quali risulta composta da termini del medesimo ordine, ed integro i due sistemi costituiti dalle equazioni degli ordini più bassi ($p-2$) e ($p-1$); con un procedimento identico a quello seguito da Clauser mostro infine che sono integrabili anche i sistemi di ordine superiore a ($p-1$). Poiché all'istante \bar{t} prefissato ad arbitrio la particella possiede velocità nulla, possiamo affermare che nessuna disciplina viene imposta al suo moto incipiente. Ciò equivale a dire che in un particolare riferimento spazio-temporale le equazioni di campo inerenti alla particella stessa non comportano alcuna condizione al suo moto. Nessuna condizione può essere quindi imposta dalle precedenti equazioni stabilite in un generico riferimento, che non sia quello prescelto da Fermi rispetto al quale la velocità del corpuscolo di prova è nulla in un punto Q della sua linea oraria.

Il risultato ottenuto mi sembra significativo nel caso $p = -2$; qualora il corpuscolo di prova sia identificato ad un *dipolo*, le sue equazioni di moto non risultano dunque conseguenza di quelle di puro campo.

Ciò è in accordo con il procedimento di cui si sono valse Einstein e Infeld [4] nella risoluzione, dal punto di vista della teoria della Relatività generale, del problema degli n corpi puntiformi di massa finita, rappresentati a priori con singolarità polari e dipolari del campo gravitazionale.

Da questa ricerca consegue infatti che le $3n$ equazioni di moto sono determinate dalle equazioni di campo se e solo se, oltre ad essere positiva la massa totale dei poli, è nulla la somma algebrica dei momenti di dipoli posti in ogni singolarità [5].

1. PREMESSE. - Le equazioni di puro campo della teoria einsteiniana della gravitazione sono le seguenti:

$$(1) \quad A_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} R g_{\alpha\beta} = 0,$$

dove

$$(2) \quad R_{\alpha\beta} \equiv \Gamma_{\alpha\lambda, \beta}^{\lambda} - \Gamma_{\alpha\beta, \lambda}^{\lambda} + \Gamma_{\alpha\lambda}^{\rho} \Gamma_{\rho\beta}^{\lambda} - \Gamma_{\alpha\beta}^{\rho} \Gamma_{\rho\lambda}^{\lambda}$$

rappresenta il tensore contratto di Riemann, $R \equiv R_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}$ il suo invariante lineare,

$$(3) \quad \Gamma_{\alpha\beta}^{\lambda} \equiv \frac{1}{2} g^{\lambda\epsilon} (g_{\alpha\epsilon, \beta} + g_{\epsilon\beta, \alpha} - g_{\beta\alpha, \epsilon})$$

il generico simbolo di Christoffel di seconda specie, costruito con le derivate parziali ordinarie del tensore fondamentale simmetrico $g_{\alpha\beta}$ ⁽¹⁾. Introduciamo, seguendo Infeld e Schild, uno spazio-tempo riemanniano $R_{(m)}$ il cui tensore fondamentale

$$(4) \quad g_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}(x^0, x^1, x^2, x^3, m)$$

dipenda non solo dalle coordinate x^0, x^1, x^2, x^3 , ma anche da un parametro m positivo o nullo, e sia inoltre singolare in ogni punto di una linea oraria $L_{(m)}$. Annullando il parametro m nella (4), si ottengono le funzioni

$$(5) \quad \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta} \equiv g_{\alpha\beta}(x^0, x^1, x^2, x^3, 0),$$

che rappresentano le componenti del tensore fondamentale del campo base $R_{(0)}$ e che per ipotesi sono soluzioni delle equazioni gravitazionali (1). Riteniamo, come nei lavori citati, soddisfatte le condizioni seguenti:

1° le (5) sono funzioni analitiche lungo la linea L , limite di $L_{(m)}$ per m tendente a zero, ed in un intorno di L ;

2° per un punto P non appartenente ad L passa un arco di geodetica a carattere spaziale che interseca L ortogonalmente. Si può allora affermare che $L_{(m)}$ e L costituiscono rispettivamente le linee orarie di una particella gravitante e della particella di prova;

$$3^\circ \text{ risulta } \lim_{m \rightarrow 0} g_{\alpha\beta} = \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta};$$

4° nei punti esterni ad un tubo di flusso tracciato intorno ad $L_{(m)}$ nello spazio-tempo $R_{(m)}$ è possibile sviluppare le (4) nelle serie di potenze di m

$$(6) \quad g_{\alpha\beta} = \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta} + m \overset{1}{g}_{\alpha\beta} + m^2 \overset{2}{g}_{\alpha\beta} + \dots,$$

convergenti in corrispondenza a convenienti valori positivi del parametro m ; i coefficienti delle successive potenze di m sono singolari lungo $L_{(m)}$. In virtù delle (6) è così verificata l'ipotesi essenziale che $R_{(m)}$ tenda ad $R_{(0)}$ quando m tende ad annullarsi.

Sostituendo le (6) nelle (1), si ricavano equazioni che si possono indicare nel modo seguente:

$$(7) \quad \overset{\circ}{A}_{\alpha\beta} + m \overset{1}{A}_{\alpha\beta} + m^2 \overset{2}{A}_{\alpha\beta} + \dots = 0.$$

(1) Gli indici greci assumono i valori 0, 1, 2, 3, quelli latini i soli valori 1, 2, 3; la virgola è simbolo di derivazione parziale ordinaria; si sottintende il segno di sommatoria per quegli indici (anche non tensoriali) che vengono ripetuti e comunque collocati.

Poiché le componenti del tensore fondamentale del campo base soddisfano per ipotesi alle (1), le (7) si scindono nelle equazioni

$$\overset{\circ}{A}_{\alpha\beta} \equiv \overset{\circ}{R}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \overset{\circ}{R}_{\rho\gamma} \overset{\circ}{g}^{\rho\gamma} \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta} = 0$$

che caratterizzano il campo base stesso e nelle equazioni

$$(8) \quad m \overset{\circ}{A}_{\alpha\beta} + m^2 \overset{\circ}{A}_{\alpha\beta} + \dots = 0.$$

Dividendo per m ambo i membri delle (8) e facendo successivamente tendere m a zero, si ottiene:

$$(9) \quad \overset{\circ}{A}_{\alpha\beta} \equiv \overset{\circ}{R}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \overset{\circ}{R}_{\rho\gamma} \overset{\circ}{g}^{\rho\gamma} \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta} = 0.$$

Le equazioni non tensoriali (9) caratterizzano il comportamento di una particella di prova.

Introducendo lo sviluppo (6), arrestato ai termini di primo grado in m , nelle note equazioni che stabiliscono il legame fra i simboli di Christoffel e le componenti del tensore fondamentale, si trae:

$$(10) \quad \overset{\circ}{g}_{\alpha\rho} \overset{\circ}{\Gamma}_{\gamma\beta}^{\rho} + \overset{\circ}{g}_{\beta\rho} \overset{\circ}{\Gamma}_{\gamma\alpha}^{\rho} = \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta,\gamma} - \overset{\circ}{g}_{\alpha\rho} \overset{\circ}{\Gamma}_{\gamma\beta}^{\rho} - \overset{\circ}{g}_{\beta\rho} \overset{\circ}{\Gamma}_{\gamma\alpha}^{\rho};$$

dalle (10) si ricava infine:

$$(11) \quad \overset{\circ}{\Gamma}_{\alpha\beta}^{\rho} = \frac{1}{2} \overset{\circ}{g}^{\rho\sigma} (\overset{\circ}{g}_{\alpha\sigma,\beta} + \overset{\circ}{g}_{\beta\sigma,\alpha} - \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta,\sigma}) - \overset{\circ}{g}^{\rho\sigma} \overset{\circ}{g}_{\sigma\gamma} \overset{\circ}{\Gamma}_{\alpha\beta}^{\gamma}.$$

Per mezzo delle (3) relative al campo base e delle (11) è possibile esplicitare il primo membro delle (9).

2. - SCELTA DEL SISTEMA DI RIFERIMENTO PER IL CAMPO BASE E TRASFORMAZIONE DELLE EQUAZIONI (9). - Assumiamo nel campo base un sistema di riferimento coordinato alla linea oraria L (sistema di Fermi) tale che in ogni punto di L risulti:

$$(12) \quad \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} \quad ; \quad \overset{\circ}{g}_{\alpha\beta,\gamma} = 0,$$

con $\eta_{00} = -\eta_{11} = -\eta_{22} = -\eta_{33} = 1$, $\eta_{0\sigma} = 0$ ($\sigma = 1, 2, 3$); ciò è possibile per le ipotesi 1) e 2) [2]. Identificando la coordinata x^0 con il tempo t , siano

$$(13) \quad x^s = \xi^s(t)$$

le equazioni parametriche di L . Come già gli Autori citati, particolarizziamo inoltre il riferimento introdotto supponendo che in un punto Q (prefissato ad arbitrio) di L si abbia:

$$(14) \quad \ddot{\xi}^s(i) \equiv \left(\frac{d^2 \xi^s}{dt^2} \right)_Q = 0.$$

Introducendo le combinazioni lineari

$$(I5) \quad \overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta} \equiv \overset{x}{g}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \overset{x}{g}_{\alpha\gamma} \cdot \eta^{\alpha\gamma} \eta_{\beta\gamma},$$

indicando con Δ l'operatore di Laplace dello spazio tridimensionale euclideo e con δ_{ik} l'ordinario simbolo di Kronecker, le equazioni (9), grazie alla (2) e alla (11), assumono la forma:

$$(I) \quad \begin{cases} \Delta \overset{x}{\gamma}_{\alpha\alpha} = \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \alpha\nu} + 2 \overset{x}{\Delta}_{\alpha\alpha} & ; \quad \Delta \overset{x}{\gamma}_{\alpha k} = \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \nu k} + \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \nu\alpha} + 2 \overset{x}{\Delta}_{\alpha k} \\ \Delta \overset{x}{\gamma}_{ik} = \overset{x}{\gamma}_{i\nu, \nu k} + \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \alpha i} - \delta_{ik} \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \alpha\nu} - \overset{x}{\gamma}_{\alpha i, \alpha k} - \overset{x}{\gamma}_{\alpha k, \alpha i} + 2 \delta_{ik} \overset{x}{\gamma}_{\alpha\nu, \alpha\nu} + \overset{x}{\gamma}_{i k, \alpha\alpha} - \delta_{ik} \overset{x}{\gamma}_{\alpha\alpha, \alpha\alpha} + 2 \overset{x}{\Delta}_{ik} \end{cases}$$

nelle (I) $2 \overset{x}{\Delta}_{\alpha\beta}$ indica l'insieme dei termini non lineari, che dipendono anche dalle componenti $\overset{o}{g}_{\alpha\beta}$ del tensore fondamentale del campo base.

Ponendo

$$(I6) \quad \dots z^s = x^s - \xi^s(t),$$

è possibile esprimere una generica funzione $f(x^0, x^1, x^2, x^3)$ mediante z^1, z^2, z^3 e $t \equiv x^0$. Risulta allora:

$$(II) \quad \frac{\partial f(x^0, x^1, x^2, x^3)}{\partial x^s} = \frac{\partial f}{\partial x^s} \quad ; \quad \frac{\partial f(x^0, x^1, x^2, x^3)}{\partial x^0} = \dot{f}(z^1, z^2, z^3, t) - \frac{\partial f}{\partial z^s} \xi^s(t)$$

dove \dot{f} rappresenta la derivata parziale di f rispetto alla variabile t , derivata calcolata quindi lasciando inalterate le z^s .

Diciamo, con Clauser [3], ordine di una funzione $f(z^1, z^2, z^3, t)$ il massimo numero reale l in corrispondenza al quale esiste finito il $\lim_{r \rightarrow 0} f r^{-l}$, essendo

$r^2 \equiv \sum_{k=1}^3 (z^k)^2$. Questo limite è valutato lungo una generica semiretta dell'ordinario spazio tridimensionale euclideo uscente dall'origine O del riferimento cartesiano ortogonale z^k ; l non deve dipendere dalla inclinazione della semiretta, mentre può dipendervi il valore del limite. Introdotto un sistema di coordinate polari r, θ, φ con il polo in O , particolari funzioni di ordine l sono quelle rappresentate, in un conveniente intorno di O , dalla serie:

$$f(z^1, z^2, z^3, t) = f_l + f_{l+1} + f_{l+2} + \dots, \quad \text{dove} \quad f(z^1, z^2, z^3, t) \equiv r^l \psi_s(\theta, \varphi, t)$$

e ψ_s è una funzione a priori arbitraria. Qui, come in seguito, il generico indice p sottostante al simbolo di una funzione indica che essa varia rispetto ad r come r^p ; diciamo che tale funzione possiede ordine proprio p .

Sviluppiamo ora le funzioni $\overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta}$ nella seguente serie:

$$(I7) \quad \overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta} = \overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta}^p + \overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta}^{p+1} + \overset{x}{\gamma}_{\alpha\beta}^{p+2} + \dots$$

Sostituendo lo sviluppo (I7) nel sistema (I), questo si spezza in infiniti sistemi ricorrenti di ordini successivi $(p-2), (p-1), \dots$ (Per ordine di

una equazione si intende l'ordine proprio comune ai suoi termini e per ordine di un sistema di equazioni il più piccolo degli ordini delle equazioni che lo compongono).

Si ottiene in tal modo, per le (II):

$$\begin{aligned}
 \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{oo} &= \gamma_{hv, hv}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{o-2}^{\bar{x}} \\
 \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{ok} &= \gamma_{oo, kv}^{\bar{x}} \xi^v - \gamma_{kh, hv}^{\bar{x}} \xi^v + \gamma_{ov, vk}^{\bar{x}} - \gamma_{oo, k}^{\bar{x}} + \gamma_{kv, v}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{o-2}^{\bar{x}} \\
 \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{ik} &= \gamma_{iv, kv}^{\bar{x}} + \gamma_{kv, iv}^{\bar{x}} - \delta_{ik} \gamma_{hv, hv}^{\bar{x}} + \gamma_{oi, iv}^{\bar{x}} \xi^v + \gamma_{ok, iv}^{\bar{x}} \xi^v - 2 \delta_{ik} \gamma_{oh, hv}^{\bar{x}} \xi^v + \\
 &\quad + \gamma_{ik, hv}^{\bar{x}} \xi^h \xi^v - \delta_{ik} \gamma_{oo, hv}^{\bar{x}} \xi^h \xi^v - \gamma_{oi, k}^{\bar{x}} - \gamma_{ok, i}^{\bar{x}} + 2 \delta_{ik} \gamma_{ov, v}^{\bar{x}} - \gamma_{ik, v}^{\bar{x}} \xi^v - \\
 &\quad - 2 \gamma_{ik, v}^{\bar{x}} \xi^v + \delta_{ik} \gamma_{oo, v}^{\bar{x}} \xi^v + 2 \delta_{ik} \gamma_{oo, v}^{\bar{x}} \xi^v + \gamma_{ik}^{\bar{x}} - \delta_{ik} \gamma_{oo}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{ik}^{\bar{x}} \\
 &\quad (q = p, p+1, \dots).
 \end{aligned}
 \tag{III}$$

Imponiamo infine, come è lecito e analogamente a quanto si fa in relatività generale, alle funzioni $\gamma_{\alpha\beta}^{\bar{x}}$ le seguenti quattro condizioni:

$$\eta^{\beta\epsilon} \gamma_{\alpha\beta, \epsilon}^{\bar{x}} = 0.
 \tag{18}$$

Per la (17) e per le (II), le (18) si scindono nelle equazioni:

$$\gamma_{ok, k}^{\bar{x}} + \gamma_{oo, k}^{\bar{x}} \xi^k - \gamma_{oo}^{\bar{x}} = 0 \quad ; \quad \gamma_{ik, k}^{\bar{x}} + \gamma_{oi, k}^{\bar{x}} \xi^k - \gamma_{oi}^{\bar{x}} = 0.
 \tag{IV}$$

I sistemi (III) e (IV) sono equivalenti al seguente [3]:

$$\begin{aligned}
 \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{oo} &= \gamma_{hv, hv}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{o-2}^{\bar{x}} \quad ; \quad \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{ok} = -\gamma_{kh, hv}^{\bar{x}} \xi^v + \gamma_{kv, v}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{o-2}^{\bar{x}} \\
 \Delta_q^{\bar{x}} \gamma_{ik} &= \gamma_{iv, kv}^{\bar{x}} \xi^h \xi^v - \gamma_{ik, v}^{\bar{x}} \xi^v - 2 \gamma_{ik, v}^{\bar{x}} \xi^v + \gamma_{ik}^{\bar{x}} + 2 \bar{\Lambda}_{ik}^{\bar{x}} \\
 \gamma_{ok, k}^{\bar{x}} + \gamma_{oo, k}^{\bar{x}} \xi^k - \gamma_{oo}^{\bar{x}} &= 0 \quad ; \quad \gamma_{ik, k}^{\bar{x}} + \gamma_{oi, k}^{\bar{x}} \xi^k - \gamma_{oi}^{\bar{x}} = 0.
 \end{aligned}
 \tag{V}$$

Il comportamento di una particella di prova, rappresentata da una serie di funzioni con il primo termine funzione di ordine proprio p , è retto in definitiva dai sistemi (V).

3. COMPORTAMENTO DELLE (V) ALL'ISTANTE \bar{t} IN CUI SI ANNULLA LA VELOCITÀ DELLA PARTICELLA DI PROVA. - Come si può immediatamente constatare, i sistemi (V) aventi gli ordini più bassi $(p-2)$ e $(p-1)$ sono equivalenti ai seguenti:

$$\begin{aligned}
 \text{(VI)} \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta_p^{\bar{x}} \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta, hv}^{\bar{x}} \xi^h \xi^v &= 0 \\ \gamma_{\alpha k, k}^{\bar{x}} + \gamma_{o\alpha, k}^{\bar{x}} \xi^k &= 0; \end{aligned} \right. \quad \text{(VII)} \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta_{p+1}^{\bar{x}} \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta, hv}^{\bar{x}} \xi^h \xi^v &= -\gamma_{\alpha\beta, v}^{\bar{x}} \xi^v - 2 \gamma_{\alpha\beta, v}^{\bar{x}} \xi^v \\ \gamma_{\alpha k, k}^{\bar{x}} + \gamma_{o\alpha, k}^{\bar{x}} \xi^k &= \gamma_{o\alpha}^{\bar{x}}. \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

All'istante \bar{t} , in cui risulta $\xi^h = 0$, le (VI) e le (VII) si riducono a:

$$(VIII) \quad \Delta_{\bar{p}}^{\bar{t}} \gamma_{00} = 0 \quad ; \quad \Delta_{\bar{p}}^{\bar{t}} \gamma_{0k} = 0 \quad ; \quad \Delta_{\bar{p}}^{\bar{t}} \gamma_{ik} = 0 \quad ; \quad \gamma_{0k, \bar{k}}^{\bar{t}} = 0 \quad ; \quad \gamma_{ik, \bar{k}}^{\bar{t}} = 0.$$

$$(IX) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\bar{p}+1}^{\bar{t}} \gamma_{00} = -\gamma_{00, v}^{\bar{t}} \xi^v \quad ; \quad \Delta_{\bar{p}+1}^{\bar{t}} \gamma_{0k} = -\gamma_{0k, v}^{\bar{t}} \xi^v \quad ; \quad \Delta_{\bar{p}+1}^{\bar{t}} \gamma_{ik} = -\gamma_{ik, v}^{\bar{t}} \xi^v \\ (19) \quad \gamma_{0k, \bar{k}}^{\bar{t}} = \gamma_{00}^{\bar{t}} \quad ; \quad (20) \quad \gamma_{ik, \bar{k}}^{\bar{t}} = \gamma_{oi}^{\bar{t}}. \end{array} \right.$$

Le equazioni (VIII) e (IX) sussistono qualunque sia l'ordine \bar{p} delle $\gamma_{\alpha\beta}$, uguale all'ordine proprio del primo termine delle serie (17). Infeld e Schild hanno dimostrato che affinché i precedenti sistemi siano integrabili per $\bar{p} = -1$ è necessario e sufficiente che all'istante \bar{t} si abbia $\xi^h = 0$; sulla base di questo risultato hanno infine potuto concludere affermando che la linea oraria di un corpuscolo di prova, identificato ad un polo di ordine -1 , è rappresentata da una geodetica del campo base.

Mi propongo ora di integrare, in corrispondenza a qualunque altro valore intero negativo di \bar{p} , i sistemi (VIII) e (IX) e di mostrare inoltre che anche i sistemi (V) di ordine superiore a $(\bar{p} - 1)$ sono integrabili; tutto ciò, come vedremo, è possibile senza che venga imposta alcuna condizione al moto della particella stessa.

Posto a tal fine $\bar{p} = -n$ e $r^{-1} = u$, si soddisfa alle (VIII) assumendo:

$$(X) \quad \gamma_{00}^{\bar{t}} = A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u, \quad \gamma_{0k}^{\bar{t}} = B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u, \quad \gamma_{ik}^{\bar{t}} = 0,$$

dove $A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}}$ e $B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}}$ sono costanti arbitrarie (una di esse deve però risultare diversa da zero), che riteniamo simmetriche rispetto ad ogni coppia di indici.

Per la determinazione delle funzioni $\gamma_{\alpha\beta}^{\bar{t}}$, che costituiscono le incognite del sistema (IX), occorre valutare all'istante \bar{t} le funzioni $\gamma_{\alpha\beta}^{\bar{t}}$ presenti al secondo membro della (19) e della (20). A tale scopo, derivando parzialmente rispetto al tempo ambo i membri delle (VI), si ottiene:

$$(VI') \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_{-n}^{\bar{t}} \gamma_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta, h}^{\bar{t}} \xi^h \xi^v - 2 \gamma_{\alpha\beta, hv}^{\bar{t}} \xi^h \xi^v = 0 \quad ; \\ \gamma_{\alpha k, \bar{k}}^{\bar{t}} + \gamma_{0\alpha, \bar{k}}^{\bar{t}} \xi^k + \gamma_{0\alpha, \bar{k}}^{\bar{t}} \xi^k = 0. \end{array} \right.$$

Ponendo nelle (VI') $\xi^h = 0$ ed integrando si ricava, per le (X):

$$(XI) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{00}^{\bar{t}} = C_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u, \quad \gamma_{0k}^{\bar{t}} = -\frac{1}{2} A_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u, \quad \gamma_{ik}^{\bar{t}} = -B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (u, \quad \gamma_{ik, \bar{k}}^{\bar{t}} = \gamma_{oi}^{\bar{t}}. \end{array} \right.$$

Sono ora note tutte le funzioni che compaiono ai secondi membri delle equazioni (IX), le quali sono soddisfatte dalla seguente scelta:

$$(XII) \quad \left\{ \begin{aligned} \dot{\gamma}_{00}^{i} &= -A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} r_{, v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^v \\ \dot{\gamma}_{0k}^{i} &= B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \left(u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k - \frac{1}{2} r_{, k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \right) + \\ &\quad + C_{k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \\ \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= -\frac{1}{2} A_{i s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k - \frac{1}{2} A_{k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i. \end{aligned} \right.$$

Le (X) e le (XII) rappresentano soluzioni particolari delle (VIII) e delle (IX), ossia degli equivalenti sistemi (V) rispettivamente di ordine $(p-2)$ e $(p-1)$ (valutati all'istante t); la loro integrazione non ha dunque imposto condizione alcuna al moto della particella di prova.

Con un procedimento identico a quello seguito da Clauser per i poli di ordine -1 si può dimostrare che anche i sistemi (V) di ordine superiore a $(p-1)$ sono integrabili senza che sia disciplinato in alcun modo il moto del corpuscolo: questo procedimento di induzione presuppone però che siano noti i termini ai secondi membri delle equazioni del sistema (V) di ordine $p \equiv -n$. Tale sistema, per $\xi^h = 0$, è il seguente:

$$(XIII) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \dot{\gamma}_{00}^{i} - \dot{\gamma}_{h v, h v}^{i} &= 2 \dot{\Lambda}_{00}^{i} \quad ; \quad \Delta \dot{\gamma}_{0k}^{i} = \dot{\gamma}_{k v, v}^{i} + 2 \dot{\Lambda}_{0k}^{i} \\ \Delta \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= -\dot{\gamma}_{ik, v}^{i} \xi^v + \dot{\gamma}_{ik}^{i} + 2 \dot{\Lambda}_{ik}^{i} \quad ; \quad \dot{\gamma}_{0k, k}^{i} = \dot{\gamma}_{00}^{i} \quad ; \quad \dot{\gamma}_{ik, k}^{i} = \dot{\gamma}_{0i}^{i}. \end{aligned} \right.$$

Mentre $\dot{\Lambda}_{\alpha\beta}^i$ costituiscono quantità note [3], incognite sono invece le fun-

zioni $\dot{\gamma}_{\alpha\beta}^i$ e $\dot{\gamma}_{\alpha\beta}^i$, che occorre quindi calcolare; la loro valutazione potrebbe almeno a priori condizione il moto della particella. Ciò invece, come constateremo, non accade. Derivando infatti parzialmente rispetto al tempo ambo i membri delle (VI') ponendo successivamente $\xi^h = 0$ e integrando abbiamo, tenendo conto delle soluzioni (X) e (XI):

$$(XIV) \quad \left\{ \begin{aligned} \dot{\gamma}_{00}^{i} &= A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} r_{, h v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^h \xi^v \\ \dot{\gamma}_{0k}^{i} &= B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (r_{, k h v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^h \xi^v - 2 u_{, v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \xi^k) - \\ &\quad - 2 C_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^k - A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{, s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^k \\ \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= A_{i s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{, v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k \xi^v + A_{k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{, v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \xi^v - \\ &\quad - B_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{, i s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^k + u_{, k s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^i. \end{aligned} \right.$$

Derivando le (VII) rispetto al tempo ed annullando successivamente le componenti della velocità del corpuscolo di prova, si trae per le (X), (XI), (XII), (XIV):

$$\begin{aligned}
 \Delta \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= -3 C_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{,v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^v - A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{,v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^v \quad (3) \\
 \Delta \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= \frac{3}{2} A_{k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{,h v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^h \xi^v + \frac{3}{2} A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{,v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^v \xi^k - \\
 &\quad - B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{,v k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \quad (3) \\
 \Delta \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= 3 B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (u_{,i v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k \xi^v + u_{,k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \xi^v) \\
 \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= \frac{3}{2} A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} r_{,k v s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^k \xi^v \\
 \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \left(\frac{3}{2} r_{,i k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k \xi^v - 3 u_{,k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \xi^k \right) - \\
 &\quad - C_{i s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{,k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k - 2 C_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{,s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^i - \\
 &\quad - A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} u_{,s_1 s_2 \dots s_{n-1}} \xi^i \quad (3)
 \end{aligned}$$

Poiché le incognite $\dot{\gamma}_{ik}^{i}$ debbono essere simmetriche, l'integrazione del sistema (XV) resta semplificata se, sfruttando l'arbitrarietà delle costanti introdotte, si pone;

$$(2I) \quad A_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} = 0 \quad ; \quad C_{s_1 s_2 \dots s_{n-1}} = 0.$$

Si soddisfa allora a tale sistema assumendo:

$$\begin{aligned}
 \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \left(u_{,s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k - \frac{1}{2} r_{,k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \right) \quad ; \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} = 0 \\
 \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= \frac{3}{2} B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (r_{,i v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k \xi^v + r_{,k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \xi^v - 4 u_{,s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \xi^k).
 \end{aligned}$$

A causa delle (2I), le (X), (XI), (XII) e (XIV) divengono in definitiva:

$$\begin{aligned}
 X') \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= 0 \quad ; \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} = B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} u_{,k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k \quad ; \quad \dot{\gamma}_{ik}^{i} = 0 \\
 XI') \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= 0 \quad ; \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} = 0 \quad ; \quad \dot{\gamma}_{ik}^{i} = -B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \left(u_{,i s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k + u_{,k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i \right) \\
 XII') \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= 0 \quad ; \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} = B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \left(u_{,s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k - \frac{1}{2} r_{,k v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \right) \quad ; \quad \dot{\gamma}_{ik}^{i} = 0 \\
 XIV') \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} &= 0 \quad ; \quad \dot{\gamma}_{\infty}^{i} = B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (r_{,k h v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^h \xi^v - 2 u_{,v s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^v \xi^k) \\
 \dot{\gamma}_{ik}^{i} &= -B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} (u_{,i s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^k + u_{,k s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \xi^i).
 \end{aligned}$$

Poiché $B_{s_1 s_2 \dots s_{n-2}} \neq 0$, le (21) non privano il corpuscolo di prova del carattere di polo di ordine $p < -1$. Tutte le funzioni presenti ai secondi membri delle equazioni (XIII) sono ora note e, come detto poc'anzi, con un procedimento identico a quello seguito da Clauser si dimostra che il sistema (XIII) ed anche i sistemi (V) di ordine superiore a p sono integrabili all'istante \bar{t} .

Se infine la particella di prova è rappresentata mediante una serie di funzioni con il primo termine di ordine proprio intero positivo o nullo, è possibile constatare che le soluzioni dei precedenti sistemi si ottengono con l'ausilio delle funzioni di Legendre

$$f_{sm}(\theta, \varphi) \equiv H_{sm} [\cos(m\varphi) + \sin(m\varphi)] \sin^m \theta \frac{d^m P_s(\cos \theta)}{d(\cos \theta)^m},$$

dove s ed m sono interi non negativi con $m \leq s$, $P_s(\cos \theta)$ il generico polinomio di Legendre, H_{sm} delle costanti a priori arbitrarie [6].

Tali soluzioni non sono qui riportate essendo il caso $p \geq 0$ privo di interesse, poiché è ben naturale che, in assenza di singolarità, la legge di moto della particella di prova non costituisca una condizione di integrabilità delle equazioni di puro campo.

4. CONCLUSIONI. - Sia identificando la particella di prova ad un polo di ordine inferiore a -1 , sia rappresentandola per mezzo di una serie con il primo termine funzione di ordine proprio positivo o nullo, i sistemi (V) sono dunque integrabili all'istante \bar{t} prefissato ad arbitrio (in cui è nulla la velocità del corpuscolo), senza che il moto della particella stessa venga condizionato. Per quanto detto nell'introduzione, nessuna disciplina può essere imposta in ogni altro istante.

INDICAZIONI BIBLIOGRAFICHE.

- [1] L. INFELD, A. SCHILD, *On the motion of test Particles in General Relativity*, « Revs. of Modern Physics », 21, p. 408 (1949).
- [2] E. FERMI, *Sopra i fenomeni che avvengono in vicinanza di una linea oraria*, « Rend. Acc. Naz. dei Lincei », 31, pp. 21 e 51 (1922).
- [3] E. CLAUSER, *Condizioni di integrabilità nel campo gravitazionale einsteiniano e moto di una particella di prova*, « Ann. di Mat. Pura ed Applicata », LVI, p. 47 (1961).
- [4] A. EINSTEIN, L. INFELD, *On the motion of Particles in General Relativity Theory*, « Can. Journal of Math. », 1, p. 209 (1949).
- [5] Cfr. B. FINZI, *Moto delle singolarità nei campi gravitazionali einsteiniani*, « Rend. di Mat. e delle sue applicazioni ».
- [6] Cfr. E. PERSICO, *Fondamenti della Meccanica Atomica*, Bologna 1936, pp. 220 sgg.

Geofisica. — *Resistività elettriche apparenti in presenza di superfici curve di discontinuità.* Nota di LUIGI ALFANO (*), presentata (**) dal Socio L. SOLAINI.

Nella ipotesi che in un mezzo elettricamente conduttore, comunque complicato, esista un solo polo di corrente \bar{P} , chiamiamo resistività apparente, in \bar{P} , la quantità:

$$(1) \quad \rho_a(P, \bar{P}) = \frac{4\pi |P - \bar{P}| \cdot V(P, \bar{P})}{I}$$

dove

$$(2) \quad V(P, \bar{P}) = V_p(P, \bar{P}) + V_s(P, \bar{P})$$

è la somma del potenziale primario $V_p(P, \bar{P})$ causato dal polo di corrente \bar{P} , e del potenziale secondario $V_s(P, \bar{P})$, causato dalle superfici di discontinuità, in presenza del polo di corrente in \bar{P} . $V_p(P, \bar{P})$ è definito da:

$$(3) \quad V_p(P, \bar{P}) = \bar{\rho} I / 4\pi |P - \bar{P}|$$

dove $\bar{\rho}$ è la resistività vera del mezzo in cui \bar{P} è immerso, ed I è la corrente emessa da \bar{P} .

Nel caso in cui i rapporti $|P - \bar{P}|/h$ e $|P - \bar{P}|/\bar{h}$ tendano all'infinito, dove h ed \bar{h} sono rispettivamente le distanze di P e \bar{P} dalla superficie del terreno, si può dimostrare con semplici argomentazioni che la (1) può essere scritta nel seguente modo:

$$(4) \quad \lim_{\substack{|P - \bar{P}|/h \rightarrow \infty \\ |P - \bar{P}|/\bar{h} \rightarrow \infty}} \rho_a(P, \bar{P}) = \bar{\rho} + \frac{2\pi |P - \bar{P}|}{I} \cdot V_s(P, \bar{P}).$$

Supponiamo che il mezzo sia separato in tante parti di differenti resistività da superfici continue e prive di punti di contatto; in tal caso indichiamo con S_i la generica superficie che separa i due mezzi T_i, T_{i+1} a resistività ρ_i e ρ_{i+1} .

In questa ipotesi, il potenziale secondario $V_s(P, \bar{P})$ può essere considerato come causato da una distribuzione continua di cariche elettriche esistente soltanto sulle superfici di discontinuità. Infatti dove il mezzo è omogeneo, il flusso di correnti causa un campo armonico; vale perciò la equazione di Laplace:

$$(5) \quad \sum_{i=1}^3 \partial^2 V(P, \bar{P}) / \partial x_i^2 = 0$$

(*) Istituto di Geofisica Applicata del Politecnico, Piazza Leonardo da Vinci, 32 - Milano.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(x_i sono coordinate cartesiane ortogonali) ed ivi non possono esistere cariche elettriche.

Sia $\sigma_i(P_i)$ la densità di carica sulla generica superficie S_i ; questa funzione deve poter essere dedotta dalle condizioni al contorno su S_i , le quali, come è noto, determinano univocamente il potenziale armonico. Queste condizioni sono espresse da

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lim_{A_i \rightarrow P_i} V(A_i, \bar{P}) = \lim_{A_{i+1} \rightarrow P_i} V(A_{i+1}, \bar{P}) \\ \lim_{A_i \rightarrow P_i} \frac{1}{\rho_i} [\partial V(A_i, \bar{P}) / \partial n_i] = \lim_{A_{i+1} \rightarrow P_i} \frac{1}{\rho_{i+1}} [\partial V(A_{i+1}, \bar{P}) / \partial n_i] \end{array} \right.$$

dove P_i è un punto di S_i ; A_i, A_{i+1} sono rispettivamente punti dei mezzi T_i, T_{i+1} , e $\partial/\partial n_i$ è il simbolo di derivazione nella direzione della normale \vec{n}_i di S_i , e nel senso che va da T_i a T_{i+1} .

Le condizioni (6) possono essere trasformate in una equazione integrale avente la $\sigma(P_i, \bar{P})$ come funzione incognita.

Per mostrare ciò, osserviamo in primo luogo che, per le ipotesi fatte sulla $\sigma(P, \bar{P})$, la prima delle (6) è automaticamente soddisfatta. Per quanto riguarda la seconda, basta osservare che, per cose note dalla teoria del potenziale, possiamo scrivere, se $S = \sum_i S_i$,

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lim_{A_i \rightarrow P_i} \frac{\partial V(A_i, \bar{P})}{\partial n_i} = -2\pi\sigma(P_i, \bar{P}) + \int_S \Gamma(P_i, P') \cdot \sigma(P', \bar{P}) \cdot dS + \bar{Q} \cdot \Gamma(P_i, \bar{P}) \\ \lim_{A_i \rightarrow P_i} \frac{\partial V(A_{i+1}, \bar{P})}{\partial n_i} = +2\pi\sigma(P_i, \bar{P}) + \int_S \Gamma(P_i, P') \cdot \sigma(P', \bar{P}) \cdot dS + \bar{Q} \cdot \Gamma(P_i, \bar{P}) \end{array} \right.$$

dove:

$$(8) \quad \Gamma(P_i, P') = |\partial N(P_i, P') / \partial n'| \cdot \overrightarrow{(P_i - P')} \times \vec{n}_i / |(P_i - P') \times \vec{n}_i|$$

con

$$(9) \quad N(P_i, P') = 1/|P_i - P'| \quad ; \quad \bar{Q} = \bar{\rho} I / 4\pi$$

$$(10) \quad \overrightarrow{(P_i - P')} \times \vec{n}_i / |(P_i - P') \times \vec{n}_i| = \pm 1.$$

Le (7) infatti, inserite nelle (6), danno luogo alla seguente equazione integrale:

$$(11) \quad \sigma_i(P_i, \bar{P}) = (K_{i,i+1}/2\pi) \left\{ \sum_{j=0}^n \int_{S_j} \Gamma(P_i, P_j) \cdot \sigma_j(P_j, \bar{P}) \cdot dS_j + \bar{Q} \cdot \Gamma(P_i, \bar{P}) \right\}$$

nelle funzioni incognite $\sigma_i(P_i, \bar{P})$; con:

$$(12) \quad K_{i,i+1} = (\rho_{i+1} - \rho_i) (\rho_{i+1} + \rho_i).$$

La equazione integrale (11), lineare nella $\sigma_i(P_i, \bar{P})$, ha sempre, come è noto, una soluzione unica; questa soluzione, definisce a sua volta univoca-

mente il campo armonico, avente come singolarità il punto \bar{P} , e cioè il polo di corrente, ed osservante le condizioni al contorno (6).

Il potenziale secondario $V_s(P, \bar{P})$ assume allora la espressione, per qualunque punto dello spazio:

$$(13) \quad V_s(P, \bar{P}) = \sum_{i=0}^n \int_{S_i} \frac{\sigma(P_i, \bar{P})}{|P - P_i|} dS_i$$

e la resistività apparente, per le (1) e (9):

$$(14) \quad \rho_a(P, \bar{P}) = \bar{\rho} + \frac{4\pi |P - \bar{P}|}{I} \cdot \sum_{i=1}^n \int_{S_i} \frac{\sigma(P_i, \bar{P})}{|P - P_i|} dS_i.$$

Carica secondaria totale su una superficie. — Fra le n superfici S_i , indichiamo con S_0 la superficie del terreno; deve essere secondo quanto già stabilito $\rho_0 =$ resistività dell'aria $= \infty$; e ρ_1 la resistività immediatamente al disotto di S_0 . È allora:

$$(15) \quad K_{10} = +1.$$

La carica totale secondaria Q_{si} esistente sulla S_i è data dalla:

$$(16) \quad Q_{si} = \int_{S_i} \sigma_i(P_i, \bar{P}) \cdot dS_i.$$

Sostituendo la (11) nella (16), ed invertendo l'ordine di integrazione si ha

$$(17) \quad Q_{si} = (K_{i,i+1}/2\pi) \left\{ \int_{S_i} \sigma_i(P_i, \bar{P}) \cdot dS_i \int_{S_i} \Gamma(P_i, P_i') \cdot dS_i + \right. \\ \left. + \sum_{j \neq i} \int_{S_j} \sigma_j(P_j, \bar{P}) \cdot dS_j \int_{S_i} \Gamma(P_i, P_j) \cdot dS_i + \bar{Q} \int_{S_i} \Gamma(P, \bar{P}) \cdot dS_i \right\}.$$

Alla (17) possiamo dare un significato geometrico, osservando che:

$$(18) \quad \Gamma(P_i, P') \cdot dS_i = d\Omega_i = \left| d\Omega_i \right| \frac{\overrightarrow{(P_i - P')} \times \vec{n}}{|\overrightarrow{(P_i - P')} \times \vec{n}|} = \pm |d\Omega_i|$$

dove $d\Omega_i$ e $|d\Omega_i|$ sono rispettivamente il valore relativo ed assoluto dell'angolo solido infinitesimo, che ha per base l'elemento di area dS_i , e come vertice il punto P' . Pertanto

$$(18a) \quad \Omega(S_i, P') = \int_{S_i} \Gamma(P_i, P') \cdot dS_i$$

è un angolo solido che ha per base il contorno della superficie S_i e come vertice il punto P' . Le (18) e (18a) ci permettono di scrivere, la (17) nella seguente

forma

$$(19) \quad Q_{si} = (K_{i,i+1}/2\pi) \left\{ \int_{S_i} \Omega(S_i, P'_i) \cdot \sigma(P'_i, \bar{P}) \cdot dS_i + \right. \\ \left. + \sum_{j \neq i} \int_{S_j} \Omega(S_i, P'_j) \cdot \sigma(P'_j, \bar{P}) \cdot dS_j + \Omega(S_i, \bar{P}) \cdot \bar{Q} \right\}.$$

Valori limiti per le resistività apparenti. - I valori delle cariche secondarie totali giacenti sulle superfici possono servire per il calcolo dei valori asintotici delle resistività apparenti e cioè del $\lim_{|P-\bar{P}|/h_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, \bar{P})$ dove h_e è il massimo valore delle minime distanze fra le S_i e \bar{P} .

A questo scopo conviene eseguire la separazione $Q_{si} = Q_{si}^+ + Q_{si}^-$, dove Q_{si}^+ e Q_{si}^- sono le parti positive e negative di Q_{si} , e B_{si}^+ e B_{si}^- sono i rispettivi baricentri.

Poiché le Q_{si} sono generalmente finite, deve essere, come si può dedurre dallo studio della (11):

$$\lim_{(P-\bar{P})/h_e \rightarrow \infty} \sigma(P_i, \bar{P}) = 0$$

e quindi per $(P_i - \bar{P})/h_e \rightarrow \infty$ deve essere possibile considerare la Q_{si} concentrata, a meno di infinitesimi di ordine superiore, nel suo baricentro.

Pertanto il valore asintotico della resistività apparente assume la forma seguente, derivata dalla (4)

$$(20) \quad \lim_{(P-\bar{P})/h_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, \bar{P}) = \bar{\rho} + \left\{ \frac{Q_{si}^+}{|P-B_{si}^+|} + \frac{Q_{si}^-}{|P-B_{si}^-|} \right\} \frac{2\pi |P-\bar{P}|}{I}.$$

Superfici chiuse. - Una superficie chiusa S_i di discontinuità separa il mezzo in due parti, e cioè una di volume finito, che chiameremo interna, e quella esterna di volume infinito. Supponiamo che ρ_i sia la resistività dei punti vicini ad S_i , dalla parte interna, e ρ_{i+1} la resistività degli analoghi punti appartenenti alla parte esterna.

Si verifica facilmente che se S_i è chiusa si ha:

$$(21) \quad \Omega(S_i, P') = \begin{cases} = 0 & \text{se } P' \text{ è esterno ad } S_i \\ = 2\pi & \text{se } P' \text{ fa parte di } S_i \\ = 4\pi & \text{se } P' \text{ è interno ad } S_i. \end{cases}$$

Inserendo le (21) nelle (19) otteniamo:

a) se il polo di corrente \bar{P} è esterno ad S_i :

$$(22 a) \quad Q_{si} = K_{i,i+1} \cdot Q_{si} \quad \text{e quindi} \quad Q_{si} = 0;$$

b) se \bar{P} è interno ad

$$(22 b) \quad Q_{si} = 2 K_{i,i+1} \bar{Q} / (1 - K_{i,i+1}) \quad \text{con} \quad \bar{Q} = \rho_i I / 4\pi;$$

c) infine se \bar{P} appartiene ad S_i , possiamo scindere: $\bar{Q} = \bar{Q}^{(i)} + \bar{Q}^{(e)}$

$$\bar{Q}^{(i)} = \rho_i [\rho_{i+1} I / (\rho_i + \rho_{i+1})] / 2\pi \quad ; \quad \bar{Q}^{(e)} = \rho_{i+1} [\rho_i I / (\rho_i + \rho_{i+1})] / 2\pi$$

dove $\bar{Q}^{(i)}$ e $\bar{Q}^{(e)}$ possono essere considerate, rispettivamente, interna ed esterna ad S_i ; allora per le (22 a, b) possiamo scrivere

$$(22 c) \quad Q_{si} = 2 K_{i,i+1} \bar{Q}^{(i)} / (1 - K_{i,i+1}).$$

Per esaminare l'effetto di S_i sui valori asintotici della resistività apparente facciamo l'ipotesi che S_i sia l'unica superficie, oltre, naturalmente, il piano del terreno S_0 , su cui giace la carica secondaria totale Q_{s0} ; per cui poniamo; $\rho_i = \rho_1$ e $\rho_{i+1} = \rho_2$.

Avremo allora per le (19):

$$Q_s = Q_{s0} + Q_{si} \quad ; \quad Q_{s0} = Q_{si}.$$

Applicando la (20) è facile verificare che nei tre casi rappresentati dalle (22 a, b, c), si ottiene, se h_e è la minima distanza di S_i da P;

$$(23) \quad \lim_{(P - \bar{P})/h_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, P_0) = \rho_2 = \text{resistività dei punti esterni ad } S_i.$$

Possiamo concludere che, in ogni caso, una superficie chiusa S_i non influenza il valore asintotico della $\rho_a(P, \bar{P})$.

Superfici aperte. — Definiamo come superficie aperta S_i quella che possiede punti all'infinito. Se nella equazione $\varphi(x_1, x_2, x_3) = 0$ introduciamo le coordinate omogenee $x_1 = y_1/y_4$; $x_2 = y_2/y_4$; $x_3 = y_3/y_4$; e se poniamo $y_4 = 0$ otteniamo la equazione: $[\psi(y_1, y_2, y_3)]_{y_4=0} = 0$ relativa ad un cono con vertice nell'origine delle coordinate.

Questo cono definisce sempre un angolo solido $\omega \leq 2\pi$. La S_i divide il mezzo in una parte compresa da ω_i , che chiameremo interna e nell'altra esterna.

Mediante le (18), (18^a) si può dimostrare facilmente, per le superfici aperte che:

$$(24) \quad \Omega(S_i, P') = \begin{cases} = \omega & \text{se } P' \text{ è esterno ad } S_i \\ = (2\pi - \omega) & \text{se } P' \text{ appartiene ad } S_i \\ = (4\pi - \omega) & \text{se } P' \text{ è interno ad } S_i. \end{cases}$$

Per calcolare la carica Q_{si} su S_i , indichiamo con $S_j^{(e)}$ ed $S_h^{(i)}$ le superfici aperte di discontinuità rispettivamente esterne ed interne ad S_i , con $Q_{sj}^{(e)}$ le cariche secondarie di $S_j^{(e)}$, e con $Q_{sh}^{(i)}$ quelle di $S_h^{(i)}$.

Allora se ρ_i , ρ_{i+1} sono rispettivamente le resistività dei punti immediatamente interni ed esterni ad S_i , le (19) e (24) ci permettono di scrivere:

$$(25) \quad Q_{si} = K_{i,i+1} \left\{ -(\omega_i/2\pi) \sum_{j \neq i} Q_{sj}^{(e)} + [(4\pi - \omega_i)/2\pi] \sum_{h \neq i} Q_{sh}^{(i)} + \bar{N}/2\pi \right\} / [1 - K_{i,i+1} (2\pi - \omega_i)/2\pi].$$

Il termine \bar{N} proporzionale alla intensità del polo di corrente \bar{P} , e, per le (9) e le (24) è dato da:

$$\bar{N} = \begin{cases} -\frac{\omega_i \bar{\rho} I}{4\pi} & \text{se } \bar{P} \text{ è esterno ad } S_i \\ +\frac{(4\pi - \omega_i) \bar{\rho} I}{4\pi} & \text{se } \bar{P} \text{ è interno ad } S_i \end{cases}$$

dove $\bar{\rho}$ è la resistività del mezzo che circonda \bar{P} .

Si possono scrivere tante equazioni lineari del tipo (25) quante sono le superfici aperte, inclusa la superficie del terreno; e tante del tipo (22 a, c, d), quante sono le superfici chiuse. Il sistema di equazioni lineari ci permette allora di calcolare tutte le Q_{si} e quindi i valori asintotici della $\rho_a(P, \bar{P})$.

In particolare supponiamo che esista una sola superficie aperta S_i e la superficie del terreno S_0 , rispettivamente contraddistinte, da angoli solidi ω_i ed $\omega_0 = 2\pi$. Allora, se ρ_1, ρ_2 sono rispettivamente le resistività interne ed esterne a S_i , l'applicazione del sistema (25) ci dà:

$$(27) \quad \lim_{(P-\bar{P})/k_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, \bar{P}) = \rho_2 \frac{1 - K_{12}}{1 - K_{12}(1 - \omega_i/\pi)} = \rho_2 \frac{2\rho_1}{2\rho_1 + (\omega_i/\pi)(\rho_2 - \rho_1)}.$$

La (27) ci mostra chiaramente che una superficie aperta influisce sulla $\rho_a(P, \bar{P})$ per qualunque valore della distanza $(P - \bar{P})$.

Dal sistema (25) si può dedurre che se le superfici sono due, S_1 ed S_2 , esterne l'una all'altra con resistività ρ_1 e ρ_2 dei rispettivi punti interni, e con angoli solidi ω_1 ed ω_2 , tali che $\omega_1 + \omega_2 = 2\pi$, si ottiene sempre mediante le (25) e (20):

$$(28) \quad \lim_{(P-\bar{P})/k_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, \bar{P}) = \frac{2\pi}{\omega_1/\rho_1 + \omega_2/\rho_2}.$$

Questo risultato può essere esteso ad n superfici, sempre esterne l'una all'altra, con la:

$$(29) \quad \lim_{(P-\bar{P})/k_e \rightarrow \infty} \rho_a(P, \bar{P}) = \frac{2\pi}{\sum_{i=1}^n \omega_i / \rho_i}.$$

Le (28) e (29) mostrano che la legge di composizione in parallelo vale qualunque siano la forma e posizione reciproca delle superfici, purché soddisfino alle condizioni poste, e qualunque sia la direzione del vettore $(P - \bar{P})$.

Inoltre si può dimostrare facilmente che la (29) può servire come base per determinare mediante semplici procedimenti la espressione del valore asintotico di $\rho_a(P, \bar{P})$, per il caso più generale, e cioè con posizione reciproca qualunque delle S_i .

Chimica fisica. — *La struttura cristallina del tricarbonilcromo-benzolo* (*). Nota di GIUSEPPE ALLEGRA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE.

Nel quadro delle ricerche strutturalistiche effettuate nel nostro laboratorio su una serie di composti contenenti legami σ - π [1, 2, 3, 4, 5] intendiamo dettagliatamente riferire in questa Nota sulla struttura cristallina del tricarbonilcromo-benzolo: $(\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6)$ (1), quale è risultata dal raffinamento effettuato con metodi Fourier su due diverse proiezioni cristallografiche bidimensionali.

APPLICAZIONE DEI METODI FOURIER ALLA RISOLUZIONE STRUTTURALE.

In una Nota precedente [1] abbiamo riportato alcuni dati strutturalistici preliminari riguardanti il tricarbonilcromo-benzolo allo stato cristallino. Dagli spettri ai raggi X eseguiti con camera Weissenberg avevamo dedotto le seguenti costanti della cella elementare:

$$a = 6,58 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 10,99 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 6,09 \pm 0,03 \text{ \AA} ; \\ \beta = 101^\circ 30' \pm 1^\circ \quad ; \quad N = 2.$$

In base alla sola estinzione sistematica osservata delle riflessioni con indici ($0 \neq 0$); $h = 2n + 1$, la scelta del gruppo spaziale monoclinico era confinata ai due gruppi $P 2_1$ e $P 2_1/m$. L'applicazione dei metodi di sovrapposizione di Buerger alle proiezioni Patterson (001) e (100) ci aveva consentito [4] di scegliere in modo univoco il gruppo spaziale centrosimmetrico $P 2_1/m$; il piano di simmetria cristallografico è pertanto di necessità anche piano di simmetria della molecola. Inoltre da tale analisi era risultato possibile ottenere per entrambe le proiezioni una immagine della molecola di prima approssimazione. Abbiamo quindi intrapreso l'analisi Fourier senza tener conto di tale risultato; gli sviluppi successivi del calcolo, confermando le indicazioni ottenute col metodo di sovrapposizione, ci hanno consentito di pervenire ad un soddisfacente stadio di raffinamento, compatibilmente col metodo di analisi bidimensionale da noi seguito.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e presso il Centro di Chimica Macromolecolare del C.N.R.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) I cristalli di questa sostanza da noi esaminati roentgenograficamente sono stati ottenuti nel laboratorio diretto del prof. R. Ercoli.

Abbiamo dapprima effettuato due sintesi di Fourier parziali su entrambi i piani (001) e (100) introducendo le sole riflessioni il cui segno appariva con elevata probabilità determinato dal contributo dell'atomo di cromo. Da entrambe le proiezioni si otteneva così una prima indicazione della posizione degli atomi

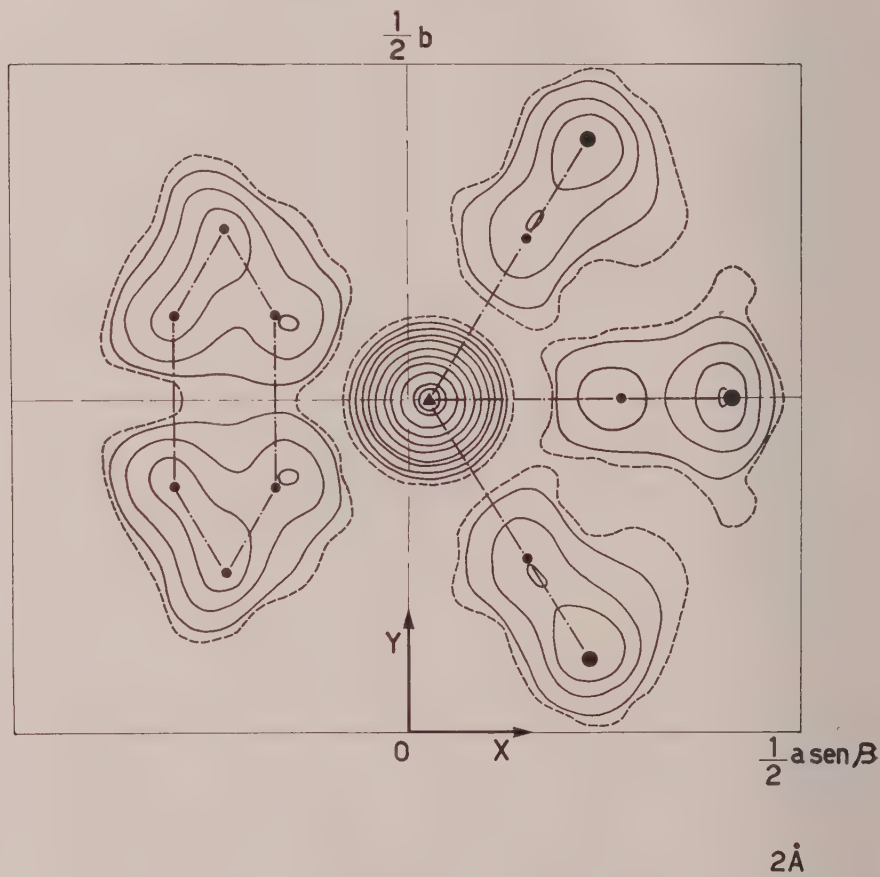


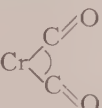
Fig. 1. - Proiezione lungo l'asse c della densità elettronica della molecola del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$. I livelli della densità elettronica sono rappresentati a 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20... $\text{e}/\text{\AA}^2$; la linea di 2 $\text{e}/\text{\AA}^2$ è tratteggiata. Sono rappresentate in figura anche le posizioni dei centri degli atomi.

leggeri, nonostante la presenza di alcuni falsi dettagli. In particolare, la proiezione (001) rivelava l'immagine del gruppo benzenico disposto quasi perpendicolarmente al piano di proiezione, non perturbata dalla sovrapposizione di gruppi carbonilici. Assumendo distanze C—C eguali in prima approssimazione e pari a 1,40 \AA e, in analogia ai dati strutturali forniti da Weiss e Fischer per il $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ [7], una distanza atomo di cromo—centro dell'anello

benzenico pari a $1,70 \text{ \AA}$, la detta immagine appariva accordarsi bene con una disposizione dell'anello benzenico perpendicolare a tale distanza, mentre il piano di simmetria molecolare risultava disposto normalmente a due legami C—C. È da notare che, dato il particolare orientamento del piano contenente il gruppo benzenico, una deviazione della perpendicolarità avrebbe potuto essere rilevata con buona sensibilità.

Constatato che tale posizione relativa del gruppo benzenico, assunto planare, all'atomo di cromo appariva interpretare bene la corrispondente immagine presente nella seconda proiezione, sono state effettuate nuove sintesi parziali di Fourier introducendo nel calcolo dei fattori di struttura anche i contributi degli atomi di carbonio benzenici, attribuendo di conseguenza i segni a un nuovo gruppo di riflessioni.

Siamo quindi pervenuti ad ottenere un'immagine sufficientemente risolta dei due gruppi carbonilici che si corrispondono attraverso al piano di simmetria cristallografico; si osserva che il gruppo (Cr—C=O) appare collineare, e che inoltre l'angolo tra i due corrispondenti legami (Cr—C) risulta assai prossimo a 90° . Fatta l'ipotesi che analoga collinearità sussista, per il terzo gruppo

carbonilico, e che i due restanti angoli di valenza Cr  siano di 90° , abbiamo

ottenuto una rapida convergenza delle immagini Fourier, fino alle immagini definitive rappresentate nelle figg. 1 e 2.

Nella Tabella I sono riportate le coordinate frazionali degli atomi che costituiscono l'unità strutturale indipendente [6]. L'indice di accordo R tra i fattori di struttura calcolati e osservati è, sulle due proiezioni, del 18,5%; nella Tabella II è riportato un confronto completo tra questi dati. Il fattore termico isotropico B, assunto in prima approssimazione di egual valore per tutti gli atomi, è risultato sulle due proiezioni eguale a $2,8 \text{ \AA}^2$.

CARATTERISTICHE CONFORMAZIONALI DELLA MOLECOLA.

La molecola del tricarbonilcromo-benzolo, quale risulta dalle coordinate riportate in Tabella I, presenta, entro i limiti dell'errore sperimentale, la simmetria del gruppo C_{3v} (vedi fig. 3); l'asse ternario della molecola, passante per l'atomo di cromo, congiunge il baricentro del gruppo benzenico col baricentro dei tre atomi di ossigeno. I 6 atomi di carbonio del gruppo benzenico risultano inoltre appartenere allo stesso piano. Ne consegue che:

1° il piano contenente gli atomi di ossigeno è parallelo al piano contenente gli atomi di carbonio del gruppo benzenico (deviazione sperimentale 1°);

2° gli angoli tra i gruppi (Cr—C=O), che appaiono collineari, sono uguali nel limite dell'errore sperimentale: l'angolo relativo alla coppia di gruppi carbonilici che si corrispondono attraverso al piano di simmetria cristallografico

grafico risulta infatti di 88° , mentre gli angoli equivalenti relativi alle altre due coppie risultano di $87^\circ 30'$;

3° la posizione dei gruppi ($\text{Cr}-\text{C}=\text{O}$) rispetto agli atomi del gruppo benzenico è esattamente *staggered* (vedi fig. 3).

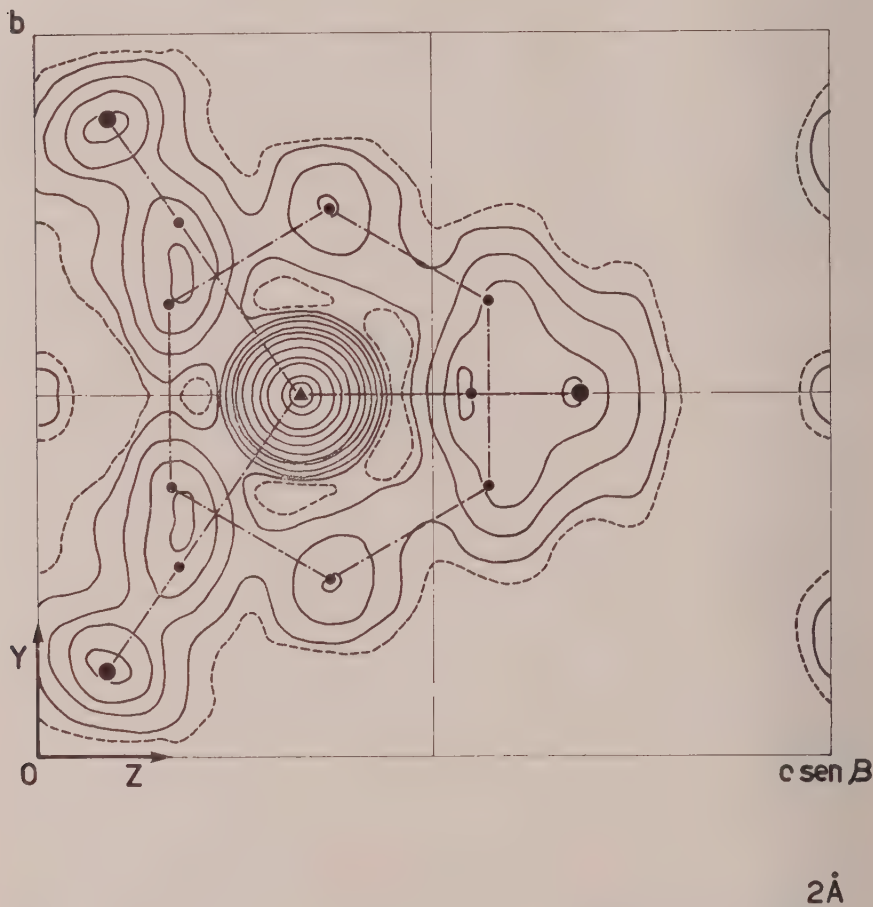


Fig. 2. - Proiezione lungo l'asse a della densità elettronica della molecola del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$. I livelli della densità elettronica sono rappresentati come in fig. 1.

Il nostro calcolo non ci ha consentito di osservare alcuna differenza nella distanza $\text{C}-\text{C}$ del gruppo benzenico ($1,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$) che si manifestasse superiore all'incertezza sperimentale; non possiamo però escludere che un'analisi tridimensionale indichi eventualmente variazioni tra queste distanze, in modo analogo a quanto osservato per il cromo-dibenzolo [8]. Le distanze tra l'atomo di cromo e gli atomi di carbonio del gruppo benzenico risultano di $2,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$, valore un poco superiore a quello recentemente osservato per il cromo-diben-

zolo ($2,13 \text{ \AA}$ [8]). Le distanze Cr—O risultano quindi di $3,06 \pm 0,04 \text{ \AA}$ per i due atomi di ossigeno equivalenti, e di $3,03 \pm 0,04 \text{ \AA}$ per il terzo, valori prossimi a quelli riportati per cromoesacarbonile [9] [10]; normali risultano pure le distanze C=O ($1,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$ per i 3 gruppi), mentre si deduce una distanza media Cr—C (atomo di carbonio carbonilico) di circa $1,88 \text{ \AA}$.

TABELLA I.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cr022	.250	.332
2 C ^I	— .169	.314	.573
2 C ^{II}	— .232	.378	.370
2 C ^{III}	— .295	.314	.167
2 C ^{IV}151	.369	.180
C ^V265	.250	.553
2 O ^I231	.442	.088
O ^{II}413	.250	.688

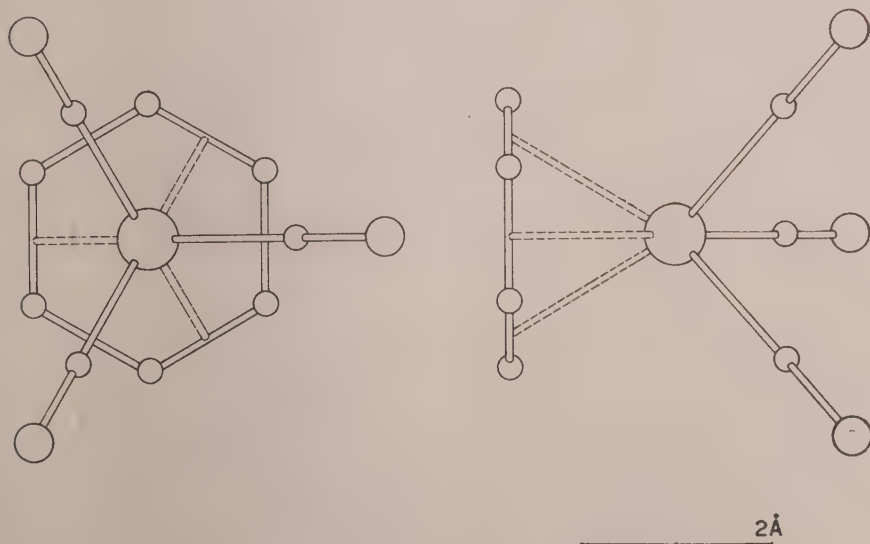
Fig. 3. - Immagine della molecola del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ vista lungo due direzioni ortogonali.

TABELLA II.

$h\ h\ o$	F _{oss.}	F _{calc.}	$h\ k\ o$	F _{oss.}	F _{calc.}
<i>Zona (h k o)</i>					
1 0 0	46	52	3 7 0	9	12
2 0 0	31	26	3 8 0	11	11
3 0 0	12	9	3 9 0	10	7
4 0 0	23	28	3 10 0	8	8
5 0 0	17	19	3 11 0	< 2	2
6 0 0	6	5	3 12 0	8	10
7 0 0	9	9	3 13 0	5	4
8 0 0	5	4	4 1 0	6	5
0 2 0	65	71	4 2 0	10	9
0 4 0	17	25	4 3 0	12	12
0 6 0	27	31	4 4 0	16	14
0 8 0	15	15	4 5 0	7	4
0 10 0	14	16	4 6 0	18	17
0 12 0	5	5	4 7 0	10	7
0 14 0	4	8	4 8 0	9	6
1 1 0	4	1	4 9 0	8	4
1 2 0	27	27	4 10 0	8	9
1 3 0	6	8	4 11 0	< 2	2
1 4 0	17	15	4 12 0	5	3
1 5 0	30	34	5 1 0	12	12
1 6 0	19	16	5 2 0	10	9
1 7 0	12	12	5 3 0	14	14
1 8 0	19	14	5 4 0	11	10
1 9 0	6	13	5 5 0	15	19
1 10 0	13	10	5 6 0	13	13
1 11 0	8	11	5 7 0	< 2	1
1 12 0	7	5	5 8 0	8	8
1 13 0	< 1	1	5 9 0	< 2	1
1 14 0	4	4	5 10 0	6	7
2 1 0	5	3	5 11 0	5	8
2 2 0	30	33	6 1 0	13	9
2 3 0	10	11	6 2 0	10	10
2 4 0	35	36	6 3 0	11	9
2 5 0	< 2	1	6 4 0	5	3
2 6 0	16	18	6 5 0	11	11
2 7 0	4	2	6 6 0	< 2	0
2 8 0	19	21	6 7 0	< 2	1
2 9 0	< 2	2	6 8 0	< 2	2
2 10 0	10	9	7 1 0	6	3
2 11 0	< 2	0	7 2 0	11	11
2 12 0	10	10	7 3 0	< 2	3
2 13 0	< 1	1	7 4 0	< 2	5
3 1 0	22	23	7 5 0	< 2	1
3 2 0	28	29	7 6 0	< 2	1
3 3 0	17	20	7 7 0	6	8
3 4 0	32	31	8 1 0	7	6
3 5 0	6	6	8 2 0	< 2	0
3 6 0	16	17	8 3 0	5	5

Segue: TABELLA II.

$o\ k\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}	$o\ k\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}
<i>Zona (o k l)</i>					
o 2 0	65	71	o 6 3	27	24
o 4 0	17	25	o 7 3	< 2	1
o 6 0	27	31	o 8 3	19	19
o 8 0	15	15	o 9 3	< 2	2
o 10 0	14	16	o 10 3	7	10
o 12 0	5	5	o 11 3	< 2	1
o 14 0	4	8	o 12 3	7	7
o 0 1	24	24	o 13 3	< 1	3
o 0 2	21	18	o 1 4	14	14
o 0 3	20	17	o 2 4	7	6
o 0 4	21	26	o 3 4	14	10
o 0 5	< 2	5	o 4 4	5	1
o 0 6	11	12	o 5 4	21	20
o 0 7	< 2	1	o 6 4	5	6
o 1 1	47	54	o 7 4	11	6
o 2 1	46	50	o 8 4	3	3
o 3 1	5	6	o 9 4	5	4
o 4 1	19	19	o 10 4	< 2	3
o 5 1	10	11	o 11 4	8	7
o 6 1	5	9	o 12 4	< 1	0
o 7 1	15	12	o 1 5	22	22
o 8 1	16	18	o 2 5	< 2	2
o 9 1	14	11	o 3 5	12	11
o 10 1	3	3	o 4 5	13	14
o 11 1	8	4	o 5 5	8	2
o 12 1	3	5	o 6 5	10	12
o 13 1	2	0	o 7 5	7	7
o 14 1	4	5	o 8 5	< 2	2
o 1 2	9	7	o 9 5	7	5
o 2 2	24	24	o 10 5	5	7
o 3 2	21	22	o 1 6	5	6
o 4 2	12	9	o 2 6	12	13
o 5 2	12	7	o 3 6	< 2	0
o 6 2	5	8	o 4 6	8	6
o 7 2	29	24	o 5 6	< 2	3
o 8 2	11	14	o 6 6	7	5
o 9 2	15	14	o 7 6	< 2	3
o 10 2	3	5	o 8 6	8	10
o 11 2	3	2	o 9 6	< 1	2
o 12 2	< 2	2	o 1 7	8	6
o 13 2	6	4	o 2 7	< 2	3
o 1 3	2	1	o 3 7	6	5
o 2 3	23	23	o 4 7	< 1	0
o 3 3	19	18	o 5 7	4	0
o 4 3	27	26	o 6 7	2	5
o 5 3	5	9			

DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO MOLECOLARE.

Passando all'esame della disposizione relativa delle molecole del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ nell'edificio cristallino, osserviamo anzitutto (vedi fig. 4) che essa è regolata in modo essenziale dai contatti intermolecolari che interessano gli atomi di ossigeno; questo appare d'altronde naturale se si pensa che tali atomi sono i più distanti ($\sim 3,05 \text{ \AA}$) dall'atomo di cromo, che può essere considerato come il baricentro della molecola.

Confinando la nostra attenzione alle distanze interatomiche inferiori a $3,80 \text{ \AA}$, esamineremo anzitutto i contatti che hanno luogo tra molecole che si ripetono mediante il vettore di traslazione a . Tra queste molecole l'impacchettamento è evidentemente governato dai contatti tra atomi di ossigeno di una molecola e atomi di carbonio del gruppo benzenico della molecola adiacente (vedi fig. 4, molecole indicate con (III) e (VII)). Il riempimento dello spazio interposto tra le due molecole appare assai buono; il contatto più stretto è di $3,08 \text{ \AA}$ e deve ritenersi giustificato dal fatto che l'atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio impegnato in tale contatto è diretto quasi perpendicolarmente alla distanza C—O. In queste condizioni, la somma dei raggi di van der Waals dell'atomo di carbonio ($\sim 1,7 \text{ \AA}$) e dell'atomo di ossigeno ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) non supera il valore sperimentalmente osservato. Il fitto addensamento atomico nella zona di contatto tra queste molecole è senza dubbio favorito dalla disposizione *staggered* dei gruppi (Cr—C=O) rispetto agli atomi benzenici e dalla relativamente piccola deviazione dell'asse di simmetria molecolare dalla direzione dell'asse a , l'angolo di deviazione risultando di $7,7^\circ$.

L'impacchettamento tra le molecole aventi altre disposizioni relative si rivela ancora prevalentemente governato dai contatti tra gli atomi di ossigeno e gli atomi di carbonio benzenici. Ne risulta che tanto i due atomi di ossigeno di ogni molecola che si corrispondono attraverso al piano di simmetria cristallografico, quanto l'atomo di ossigeno che giace sul piano di simmetria stesso, sono a contatto di van der Waals con atomi di carbonio di due o più gruppi benzenici di altre molecole; tra le distanze di contatto non equivalenti inferiori a $3,5 \text{ \AA}$, due soltanto corrispondono a contatti O—O e O—C, dove l'atomo di carbonio è di tipo carbonilico; esse sono comunque superiori alle distanze di contatto di van der Waals.

Osservando la fig. 4, si può rilevare come le molecole possano considerarsi disposte a strati, con i rispettivi piani di simmetria molecolari disposti a quote $y = 1/4$ e $y = 3/4$; entro ogni strato si verifica un fitto sistema di contatti intermolecolari che fanno sì che ogni molecola si trovi a contatto con sei molecole circostanti equiorientate. I contatti interatomici tra una data molecola e quelle di uno strato adiacente, entro il quale la disposizione molecolare è antiparallela, sono invece meno numerosi; in fig. 4 si può osservare che la molecola indicata con (III) si trova a distanze di contatto con le due sole molecole indicate con (II) e (IV) di uno dei due

strati adiacenti. Si fa rilevare a questo proposito il fitto sistema di contatti tra le molecole (III) e (IV), che si corrispondono attorno al centro di inversione in o, o, o .

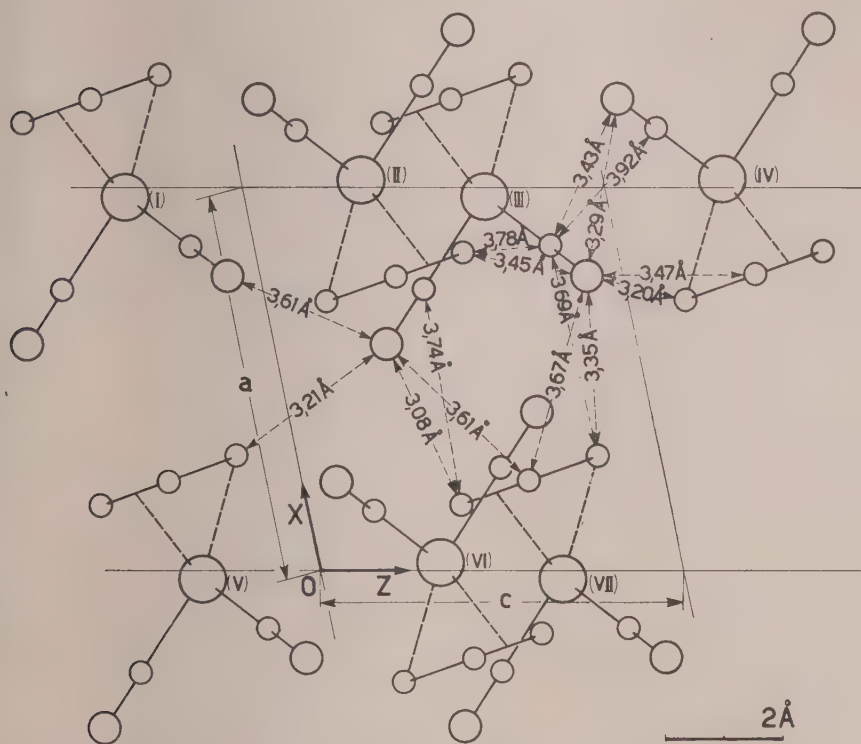


Fig. 4. — Rappresentazione, in proiezione lungo l'asse b , della disposizione spaziale delle molecole del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ entro il cristallo. Sono rappresentate in figura le distanze interatomiche, inferiori a $3,80 \text{ \AA}$, tra atomi di molecole diverse.

DISCUSSIONE DEL TIPO DI IBRIDIZZAZIONE PRESENTE NEL $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$.

Il problema di stabilire il tipo di ibridizzazione presente nei complessi contenenti aggruppamenti metallo di transizione-gruppo arenico (complessi $\sigma-\pi$) è attualmente assai dibattuto e controverso.

Studiando il ferrocene e molecole analoghe, Dunitz e Orgel [11] per primi mettono in evidenza l'importanza degli orbitali molecolari $1\pi'$, costituiti dalla combinazione degli orbitali e_1 degli anelli ciclopentadienilici con gli orbitali $3d\pi$ del metallo, per la formazione di una stabile conformazione *a sandwich*. Successivamente, i due citati Autori, e secondo un analogo indirizzo, Ruch [12], dimostrano che tutti gli orbitali $3d$, $4s$ e $4p$ del metallo danno luogo a considerevoli sovrapposizioni con appropriati orbitali degli

anelli, ad eccezione dell'orbitale $3d_{z^2}$ (asse z orientato dal metallo verso il centro degli anelli); l'ordine di grandezza dei corrispondenti integrali di sovrapposizione sarebbe pari a quello tra gli orbitali $2p\pi$ degli atomi di carbonio adiacenti nella molecola del benzolo ($S \simeq 0,25$). Assumono una particolare importanza, per il forte contributo alla energia totale di stabilizzazione, gli orbitali molecolari $1\sigma'$, costituiti dalla combinazione dell'orbitale atomico $4s$ con gli orbitali a' dell'anello ciclopentadienilico.

Moffitt [13] dà una diversa interpretazione del tipo di legame presente in questo genere di molecole, fondata prevalentemente su concetti di accoppiamento elettrostatico tra orbitali dell'atomo centrale ad opera del campo elettrico creato dagli anelli.

Fischer [14] propone, sia per i complessi a sandwich quale il $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ come per i complessi del tipo *pianostool* (o «a sgabello di pianoforte», cui appartiene il composto qui descritto), un'interpretazione sulla base di sei legami localizzati, ottenuti mediante ibridizzazione ottaedrica $d_y^2 sp^3$ sull'atomo centrale; Linnett [15] dimostra, utilizzando i risultati dei calcoli di Dunitz e Orgel, che tale veduta è compatibile con le teorie che si fondano sulla considerazione di orbitali molecolari delocalizzati. Linnett sostiene inoltre il concetto di tendenza ad assumere la configurazione elettronica del gas nobile (cripton) come utile base per decidere della stabilità dei complessi σ - π degli ioni dei metalli di transizione del primo grande periodo.

Il cromoesacarbonile può essere considerato tra i più tipici complessi di coordinazione del cromo a valenza 0 (Cr^0); tale composto presenta numero di coordinazione sei e struttura di tipo ottaedrico [9]. In questo caso i sei elettroni degli orbitali più esterni dell'atomo di cromo ($(4s)^2$ e $(3d)^4$ nello stato fondamentale) danno luogo a ibridizzazione $d_y^2 sp^3$. Il tricarbonilcromobenzolo è ottenuto dal $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [16] per sostituzione di tre gruppi adiacenti (CO) con un gruppo benzenico. Ma, dalla descrizione strutturale della molecola del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ data in questa Nota, è risultato che la sostituzione di tre gruppi carbonilici adiacenti del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ con un gruppo benzenico non sembra aver alterato, entro i limiti dell'errore sperimentale, la geometria della restante

parte di molecola (gli angoli $\text{Cr}-\text{C}=\text{O}$ hanno conservato il valore di 90° ,

mentre invariate appaiono le distanze $\text{Cr}-\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$). Se ne potrebbe dedurre, in accordo con le vedute di Fischer, che il tipo di ibridizzazione presente nel $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (indubbiamente $d_y^2 sp^3$) si sia conservato dopo la sostituzione di 3 gruppi carbonilici con l'anello aromatico.

Come dimostra Linnett [15] è d'altronde ragionevole pensare che, nei complessi σ - π contenenti anelli aromatici, gli elettroni che intervengono nella formazione degli orbitali molecolari tendano a distribuirsi in coppie occupanti tre orbitali molecolari localizzati e simmetrici, le cui zone di massima densità elettronica sarebbero disposte in prossimità dell'anello aromatico, ai vertici di un triangolo equilatero.

Queste considerazioni ci sembrano confermare che l'ipotesi di ibridizzazione ottaedrica, nel caso del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$, possa portare ad una soddisfacente interpretazione del tipo di coordinazione esistente tra il metallo e i gruppi ligandi. Data la condizione di *staggering* esistente nella molecola, i tre orbitali atomici dell'atomo di cromo orientati verso il gruppo benzenico sarebbero diretti verso l'asse di tre legami (C—C) disposti mutuamente a 120° ; essi potrebbero formare tre orbitali molecolari con altrettanti orbitali del gruppo benzenico aventi la stessa simmetria.

Per sostituzione dei 3 gruppi carbonilici con un altro gruppo benzenico si passa dal $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ al $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; le distanze Cr—C rilevate roentgenograficamente in quest'ultimo composto [8] non risultano molto diverse dalle corrispondenti distanze da noi determinate nel tricarbonilcromo-benzolo, tenendo conto delle approssimazioni consentite dalla nostra analisi bidimensionale. Da questo fatto accettando l'ipotesi di ibridizzazione ottaedrica per il $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$, potrebbe dedursi che tale ibridizzazione si sia conservata anche nel $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Anche i dati della già citata [8] analisi roentgenografica tridimensionale di questo composto ci sembrano in accordo con l'ipotesi di ibridizzazione ottaedrica; è infatti stata messa in rilievo l'esistenza di distanze di legame C—C alternativamente maggiori e minori di $1,40 \text{ \AA}$ entro l'anello aromatico, così da dar luogo alla simmetria del gruppo D_{3d} , che può considerarsi sottogruppo del gruppo dell'ottaedro (O_h).

L'autore desidera ringraziare vivamente il prof. P. Corradini, il cui aiuto e consiglio costante è stato determinante per lo sviluppo di questo lavoro. Ringrazia inoltre il prof. Ercoli e collaboratori per le utili discussioni con essi avute sull'argomento, ed infine il prof. G. Natta per il costante incoraggiamento ricevuto.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 2271 (1959).
- [2] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **82**, 2075 (1960).
- [3] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 5510 (1959).
- [4] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », **26**, 511 (1959).
- [5] G. ALLEGRA, P. GANIS, L. PORRI e P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », **30**, 44 (1961).
- [6] Intern. Tables for X-Ray Crystallography, The Intern. Union of Crystallography Birmingham (1952).
- [7] E. WEISS e E. O. FISCHER, « Z. Anorg. Chem. », **286**, 142 (1956).
- [8] F. JELLINEK, « Nature », **187**, 871 (1960).
- [9] W. RÜDORFF, U. HOFMANN, « Zeit. Phys. Chem. », **B 28**, 351 (1935).
- [10] L. O. BROCKWAY, R. V. G. EWENS e M. W. LISTER, « Trans. Faraday Soc. », **34**, 1350 (1938).
- [11] J. D. DUNITZ e L. E. ORGEL, « J. Chem. Phys. », **23**, 954 (1955); « Nature », **171**, 121 (1953).
- [12] E. RUCH, « Rec. Trav. Chim. », **75**, 638 (1956).
- [13] W. MOFFITT, « Ann. Chem. Soc. », **76**, 3386 (1954).
- [14] E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN e W. SEMMLINGER, « Chem. Ber. », **91**, 2763 (1958).
- [15] J. W. LINNETT, « Trans. Far. Soc. », **52**, 904 (1956).
- [16] G. NATTA, R. ERCOLI e F. CALDERAZZO, « Chimica e Industria », **40**, 287 (1958).

Chimica. — *Spettro del ferrocianuro di potassio triidrato allo stato cristallino nell'ultravioletto lontano (45-150 micron)^(*)*. Nota di VINCENZO LORENZELLI e PIERRE DELORME, presentata ^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Riferiamo in questa Nota i primi risultati sperimentali di una ricerca intrapresa allo scopo di completare la conoscenza dello spettro ultravioletto di assorbimento dei cianuri complessi verso le grandi lunghezze d'onda.

Fino ad oggi non esistono nella bibliografia studi, anche parziali, al riguardo: soltanto A. Hidalgo e J. P. Mathieu [1] hanno misurato lo spettro di assorbimento ultravioletto di un gran numero di cianuri complessi cristallini nella regione dei prismi in bromuro e ioduro di cesio, cioè all'incirca tra 200 e 700 cm^{-1} . La nostra ricerca s'interesserà alla regione dell'ultravioletto lontano al di là della massima lunghezza d'onda raggiunta dagli Autori suddetti ($\sim 50 \mu$) e fino a 150 micron.

Uno studio teorico delle oscillazioni fondamentali degli anioni liberi fa prevedere nello spettro d'assorbimento il numero seguente di frequenze fondamentali, secondo la simmetria dello ione complesso:

$[\text{M}(\text{CN})_2]$, gruppo $\text{D}_{\infty h}$, 2 frequenze di tipo A_u , 2 di tipo E_u ; $[\text{M}(\text{CN})_4]$, gruppo T_d , 4 F_2 ; $[\text{M}(\text{CN})_6]$, gruppo O_h , 4 F_{1u} .

Nella regione che Hidalgo e Mathieu non hanno potuto raggiungere ci si deve attendere di trovare l'ultima delle 2 frequenze E_u nel gruppo $\text{D}_{\infty h}$, l'ultima F_2 del gruppo T_d e l'ultima F_{1u} del gruppo O_h , tutte probabilmente inferiori a 100 cm^{-1} . D. M. Sweeny e coll. [2] propongono una frequenza dell'ordine di 80 cm^{-1} per una delle vibrazioni E_u del gruppo D_{4h} : è probabile che l'ultima delle vibrazioni di tipo A_{2u} abbia una frequenza dello stesso ordine di grandezza.

Tutte le frequenze sopra discusse sono riferibili, in una rappresentazione in coordinate normali, ad una variazione degli angoli $\widehat{\text{CMC}}$.

Verranno impiegati per questo studio due spettrometri a reticolo « échellette » che permettono di studiare la regione dell'ultravioletto lontano tra 45 e 150 micron. Il primo, già descritto da uno di noi [3], che è stato utilizzato per questa prima ricerca, è munito di un reticolo a 8 righe/mm, di dimensioni $68,6 \times 68,6 \text{ mm}$, con angolo di riflessione speculare a $26^\circ 45'$. Esso è specialmente concepito per lo studio delle sostanze solide e liquide, con una risoluzione dell'ordine di 2 cm^{-1} nella regione studiata. Il secondo spettro-

(*) Lavoro eseguito al Département Infrarouge del Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne diretto dal prof. J. Lecomte in collegamento con il Centro Studi di Chimica applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

metro, attualmente in costruzione e prossimo ad entrare in funzione ci permetterà di studiare la medesima regione con una risoluzione migliore, dell'ordine di $0,5 \text{ cm}^{-1}$: esso è munito d'un reticolo «échelette» a 8 righe/mm di $166 \times 221 \text{ mm}$.

Entrambi gli spettrografi hanno un montaggio ottico del tipo Ebert-Fastie a specchi sferici di notevole apertura; utilizzano come sorgente di radiazioni una lampada a vapori di mercurio ad alta pressione e come rivelatore di radiazione un ricevitore di Golay ad alta sensibilità con finestra in quarzo o diamante.

L'interposizione di una lamina di quarzo di $0,5 \text{ mm}$ di spessore, ricoperta di nerofumo incorporato ad un sottile strato di paraffina, e la riflessione su specchi piani a superficie smerigliata eliminano la luce parassita.

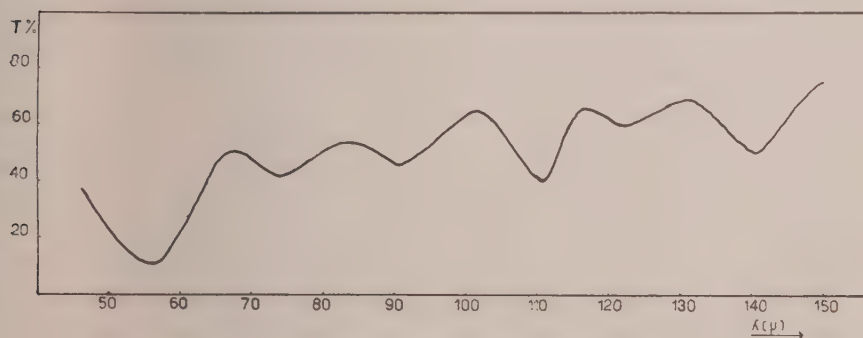


Fig. 1.

L'apparecchio è utilizzato nel primo ordine da 65 a 140 micron, e nel secondo ordine da 45 a 70 micron. La separazione dei due ordini si ottiene utilizzando la trasparenza di una lamina di CsJ di 5 mm di spessore (da 45 a 65 micron) e con una riflessione selettiva su una lastrina di cloruro di tallio sostituita allo specchio smerigliato (da 80 a 140 micron).

In fig. 1 è riportato lo spettro del $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ allo stato cristallino mescolato con polvere di polietilene e compresso sotto forma di pastiglia. Lo spessore della pastiglia, ottenuta con una pressione di 3000 Kg/cm^2 , è di circa 1 mm : la concentrazione della sostanza è dell'ordine di $3\text{--}4 \text{ mg/cm}^2$, relativamente piccola in confronto a quelle che si usano abitualmente in questa regione dello spettro a causa dell'assorbimento generale molto forte.

Si nota una struttura piuttosto complicata dello spettro, che mostra almeno sei bande nella regione studiata. Un'attribuzione completa deve evidentemente tener conto dell'influenza dello stato cristallino: è appunto considerando le cessazioni di degenerescenza e gli accoppiamenti di vibrazioni tra le molecole della cella elementare che G. B. Bonino e coll. [4, 5, 6, 7] hanno

interpretato l'assorbimento complesso del ferrocianuro di potassio nella regione di 2000 cm^{-1} .

Il ferrocianuro di potassio triidrato cristallizza nel sistema monoclinico: la cella elementare contiene otto molecole e l'ione ottaedrico non ha più che un centro di simmetria [8]. In questo caso ci si attende una cessazione di degenerescenza della vibrazione normale ν_8 della classe F_{1u} , triplamente degenerare nello ione libero. Inoltre è stato già notato [9] che certe frequenze previste come inattive appaiono a volte nello spettro di assorbimento dell'ultravioletto lontano delle sostanze solide e liquide: è possibile dunque che la ν_{11} di tipo F_{2g} , attiva in Raman, si possa misurare nei nostri spettri.

Se si aggiunge che nello spettro di bassa frequenza del cristallo, alle vibrazioni interne dello ione complesso si trovano mescolate le oscillazioni di traslazione e librazione degli ioni della cella elementare, appare chiaro come sia estremamente complessa l'interpretazione dello spettro ottenuto senza disporre dello spettro Raman della soluzione, che permetta di distinguere le oscillazioni interne dalle esterne, e dia un'idea degli accoppiamenti e delle cessazioni di degenerescenza, conseguenze dello stato cristallino.

Per il momento ci pare che solo la banda intensa a 90 cm^{-1} possa con buona sicurezza essere attribuita alla vibrazione ν_8 . Questo valore è in accordo con le previsioni e compatibile con i valori trovati in Raman sulle soluzioni acquose dei complessi analoghi di Co^{+++} , Rh^{+++} e Ir^{+++} per la ν_{11} , che corrisponde ad una vibrazione normale sensibilmente analoga.

La prima armonica cade dunque verso 180 cm^{-1} ed è ben visibile nel nostro spettro: a proposito della sua intensità, che appare superiore a quella della fondamentale, facciamo presente che lo spettro stesso è lineare in micron, per cui le intensità assolute differiscono sensibilmente da quelle apparenti, e che inoltre il fondo è in sensibile pendenza a causa della diffusione che diminuisce con la lunghezza d'onda della radiazione. Nell'interno di questa banda poi si deve ritrovare la combinazione $\nu_9 - \nu_7$, che, accettando i valori riportati dalla bibliografia per le fondamentali, dovrebbe cadere a 172 cm^{-1} .

Quanto alle altre bande che appaiono nello spettro misurato, ci sembra che per il momento sia prematuro dare l'attribuzione completa, e ci riserviamo di tornare sulla questione quando le nostre idee saranno confermate dallo studio di un maggior numero di complessi di questo tipo, e in particolare del corrispondente sale anidro.

Ringraziamo il prof. Jean Lecomte, Direttore del Département Infra-rouge al Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne, per averci messo a disposizione i mezzi sperimentali ed aver guidato il nostro lavoro, e il prof. G. B. Bonino, Direttore del Centro Studi di Chimica-fisica del Consiglio Nazionale delle Ricerche, per averci indicato l'interesse della presente ricerca e per le utili discussioni dei risultati.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. HIDALGO e J. P. MATHIEU, « Comptes Rendus », 249, 233 (1959).
- [2] D. M. SWEENEY, I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA e J. V. QUAGLIANO, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 889 (1956).
- [3] P. DELORME e A. HADNI, « Comptes Rendus », 252, 1299 (1961).
- [4] G. B. BONINO, « Rend. Accad. Lincei », 20, 418 (1956).
- [5] G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Lincei », 23, 191 (1957).
- [6] G. B. BONINO, P. CHIORBOLI e G. FABBRI, « Rend. Accad. Lincei », 25, 401 (1958).
- [7] O. SALVETTI, « Ric. Scientifica », 29, 1228 (1959).
- [8] V. POSPELOV e G. ZAHDOV, « Structure Reports », 11, 421 (1947).
- [9] R. C. LORD, « WADC Technical Report » 59, 498 (1960).

Chimica. — *Su alcuni composti semimetallici di formula 1:1 del disprosio* (*). Nota di GIORGIO L. OLCESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nella presente Nota si riferiscono i risultati ottenuti nello studio dei composti semimetallici di composizione 1:1, formati dal disprosio con i metalloidi del V e VI gruppo del sistema periodico.

Il disprosio metallico è particolarmente interessante, nella serie dei metalli delle Terre Rare, per il suo comportamento magnetico [1, 2, 3]. Esso, infatti, pur presentando la struttura esagonale compatta, come le T. R. vicine, è paramagnetico dalle temperature più alte fino a 178° K, seguendo regolarmente la legge di Curie-Weiss; diviene antiferromagnetico tra 178° K e 85° K, ed infine ferromagnetico al di sotto di 85° K.

Il meccanismo di questa serie di transizioni magnetiche ha potuto essere recentemente chiarito [4] mediante lo studio della diffrazione neutronica su un cristallo unico di disprosio. Wilkinson, Koehler, Wollan e Cable hanno infatti mostrato, con tale indagine, che, sotto 178° K (temperatura di Néel), i momenti magnetici dei singoli atomi di disprosio di ogni strato esagonale sono paralleli fra loro e perpendicolari all'asse c , formando un piano ferromagnetico. Le direzioni dei momenti di piani adiacenti formano fra di loro un angolo costante, la cui ampiezza varia linearmente con la temperatura, fino a 130° K. Alla temperatura di Néel il suo valore è di 43° 2, determinando una disposizione ad elica degli spin, con effetto compensante, e diminuisce poi, con la temperatura, fino ad assumere il valore di 26° 5 quando incomincia ad avvenire la transizione antiferromagnetica-ferromagnetica. Nella regione ferromagnetica tutti gli strati esagonali hanno momenti paralleli.

Il disprosio metallico usato era stato fornito dalla Nuclear Corp. of America, ed aveva, come impurezza, 0,1 % Ho e 0,3 % Ta; i metalloidi erano i prodotti puri commerciali. Sul metallo (esagonale compatto) sono state misurate le costanti reticolari, usando la radiazione K_{α} del ferro, con i seguenti risultati: $a = 3,595 \text{ \AA}$; $c = 5,648 \text{ \AA}$ (i valori della letteratura sono: $a = 3,590 \text{ \AA}$; $c = 5,648 \text{ \AA}$ [5]).

La suscettività magnetica, determinata con un campo di 8.200 Oe, segue regolarmente la legge di Curie-Weiss fra 473° K e 175° K (vedi fig. 1), con un valore del momento magnetico di 10,3 μ_B e $\theta = 158^\circ \text{ K}$, in buon accordo con i dati di Spedding [3]: $\mu_B = 10,2$; $\theta = 154^\circ \text{ K}$. A 175° K la suscettività, che a 298° K ha il valore di $93,985 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. per grammo atomo, presenta un massimo, in corrispondenza del passaggio allo stato antiferromagnetico.

(*) Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

I composti del disprosio sono stati preparati facendo reagire gli elementi in quantità stechiometriche. Dopo un primo trattamento a bassa temperatura (fino a 550°C), effettuato per un tempo sufficiente alla scomparsa del metalloide libero (5-7 giorni), le polveri ottenute sono state compresse in pastiglie cilindriche e scaldate a temperature superiori, per completare la

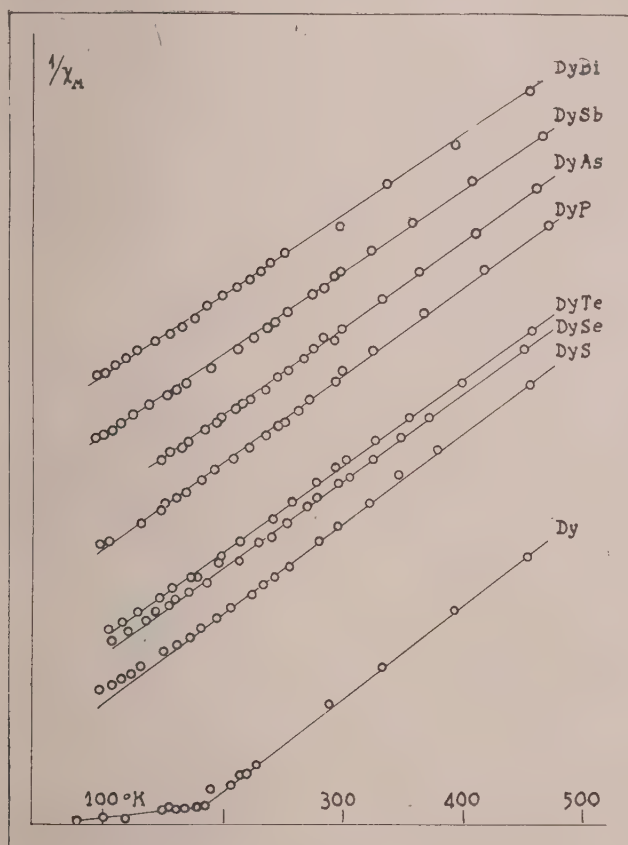


Fig. 1.

reazione e sinterizzarle. Per i monocalcogenuri questo secondo trattamento è stato effettuato riscaldandoli a 1300°C per 2 ore in un crogiolo di pythagoras sotto Argo, mentre per gli altri composti il trattamento è consistito in un riscaldamento a 1100°C per 2 ore sotto vuoto.

I prodotti ottenuti si presentano come pastiglie cilindriche compatte, fragili e con colorazioni diverse: DyS giallo pirite, DySe giallo arancio, DyTe grigio metallico, DyP, DyAs, DySb grigio scuro, DyBi grigio lucente.

Come per gli analoghi composti di altre Terre Rare [6, 7, 8, 9], la struttura cristallina è del tipo NaCl. La Tabella I riporta i valori della

costante reticolare, determinati dai fotogrammi delle polveri, usando la radiazione K_{α} del ferro, col metodo di estrapolazione di Nelson e Riley.

TABELLA I.

Costanti reticolari in Å.

DyS	DySe	DyTe	DyP	DyAs	DySb	DyBi
5,490	5,713	6,079	5,654	5,803	6,160	6,251

La Tabella II riunisce i dati relativi alle proprietà magnetiche dei composti in studio.

L'intervallo di temperature in cui sono state effettuate le misure di suscettività magnetica è fra 73° K e 473° K con un campo di 8.200 Oe. Risulta chiaro, dall'esame dei dati, come tutti i composti, che seguono regolarmente la legge di Curie-Weiss fino alle basse temperature, e se ne discostano poi sensibilmente, secondo un comportamento comune anche agli analoghi composti di altre Terre Rare [6, 7, 8], presentino il momento magnetico caratteristico dello ione Dy^{3+} .

TABELLA II.

Proprietà magnetiche.

MX	$10^6 \cdot \chi_M$ (298° K)	μ_B	θ (°K)	Intervallo di temperature
DyS	40.000	10,39	— 39	177° K — 473° K
DySe	40.984	10,37	— 3	203° K — 473° K
DyTe	45.977	10,47	— 0,5	173° K — 473° K
DyP	46.729	10,34	+ 12	173° K — 473° K
DyAs	46.948	10,51	+ 4	163° K — 473° K
DySb	45.558	10,62	— 11	161° K — 473° K
DyBi	44.053	10,97	— 43	90° K — 473° K

Un comportamento magnetico singolare è stato osservato in alcuni campioni di DyS e DySe, che apparivano non perfettamente omogenei. È stato notato, infatti, che essi davano luogo ad una transizione antiferromagnetica-ferromagnetica, analogamente al metallo puro, e con la stessa temperatura di Néel. Le figure 1 e 2 (per la loro interpretazione vedi [7]) mostrano,

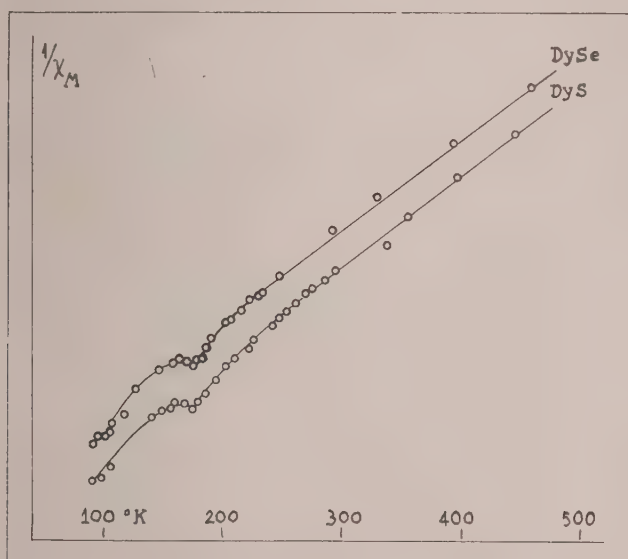


Fig. 2.

rispettivamente, il regolare comportamento magnetico di tutta la serie dei composti e del metallo, ed il comportamento anomalo del sottosolfuro e del sottoseleniuro a composizione non esatta. Dai fotogrammi X delle polveri di questi ultimi è risultato che, mentre il valore della costante reticolare del solfuro anomalo è identico a quello relativo al composto regolare, per il seleniuro si ha una diminuzione di tale valore da $5,713 \text{ \AA}$ a $5,700 \text{ \AA}$, ciò che può far pensare ad una soluzione solida di metallo in DySe. Ci proponiamo, comunque, di studiare meglio questi casi in seguito.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. TROMBE, « Compt. rend. », 227, 19 (1945).
- [2] F. TROMBE, « Compt. rend. », 236, 591 (1953).
- [3] J. F. ELLIOT, S. LEGVOLD and F. H. SPEDDING, « Phys. Rev. », 94, 1143 (1954).
- [4] M. K. WILKINSON, W. C. KOEHLER, E. O. WOLLAN, J. W. CABLE, « Journ. of Applied Physics », suppl. vol. 32, 48 S (1961).
- [5] F. H. SPEDDING, A. H. DAANE, K. W. HERMANN, « Acta Cryst. », 9, 559 (1956).
- [6] A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXIX, 62 (1960).
- [7] G. L. OLCESE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 195 (1961).
- [8] G. BRUZZONE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, 208 (1961).
- [9] A. IANDELLI, « Gazz. Chim. Ital. », vol. 85, 881 (1955).

Chimica. — *Composti dell'Erbio con i metalloidi del V e VI gruppo*^(*). Nota di GIACOMO BRUZZONE, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

In continuazione dello studio dei composti di composizione 1 : 1 formati dalle Terre Rare con gli elementi del V e VI gruppo del Sistema Periodico [1], il presente lavoro si riferisce ai dati strutturali e magnetici ottenuti per l'Erbio.

La preparazione di ErS è stata studiata da Flahaut, Guittard, Lories e Patrie [2], che provarono a far reagire dell'Alluminio su una miscela equimolecolare di Er_2S_3 e $\text{Er}_2\text{O}_3\text{S}$ alla temperatura di 1400°C circa. Con questo trattamento ottennero un prodotto di composizione variabile, riscontrando tuttavia la formazione di una fase cubica tipo NaCl.

Non si sono trovate altre notizie intorno ai calcogenuri, mentre per i composti con i metalloidi del V gruppo J. F. Miller e R. C. Himes [3] riportano di aver preparato ErSb per sintesi diretta e di aver trovato per esso una struttura cubica tipo CsCl.

Il metodo adottato, che è apparso il migliore [1], consiste nel far reagire il metalloide, allo stato di vapore, sul metallo; quindi comprimere le polveri ottenute e scaldarle per un tempo opportuno a temperatura maggiore. Per i composti del V gruppo la prima fase della reazione avviene tra 500° e 800°C e con un riscaldamento di un'ora a 1100°C si ottengono masse omogenee, compatte, variamente colorate: grigio scuro l'ErP, grigio senza lucentezza l'ErAr, grigio cristallino l'ErSb e grigio chiaro ErBi.

Per ErS, ErSe e ErTe la sparizione della quantità stechiometrica di metalloide posto a reagire avviene tra 300° e 600°C , ma il completamento della reazione richiede una permanenza di due ore almeno a 1350°C per ErS e ErSe e a 1250°C per ErTe. Il solfuro ha colore giallo metallico, il seleniuro giallo arancio e il tellururo è grigio con riflessi rossoblu.

Sono stati eseguiti fotogrammi delle polveri col metodo di Straumanis (a_0 estrapolata per $\theta = 90^\circ$) usando la radiazione K_α del Cu. Tutti i composti presentano struttura cubica tipo NaCl e i calcoli delle intensità delle righe portano a un ottimo accordo con i valori osservati. Nella Tabella I sono raccolte le costanti reticolari trovate.

(*) Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

TABELLA I.

Costanti reticolari ($a_0 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

ErS	ErSe	ErTe	ErP	ErAs	ErSb	ErBi
5,432	5,662	6,021	5,606	5,745	6,107	6,202

Per ErSb non è stata trovata alcuna indicazione che confermi la presenza di una fase cubica tipo CsCl, come è stato asserito da J. F. Miller e R. C. Himes [3]. D'altronde il valore riportato da questi Autori ($a_0 = 4,29 \text{ \AA}$) sembra inspiegabile, poiché porterebbe a una distanza fra i due atomi pari a $3,71 \text{ \AA}$, molto superiore alla somma dei raggi atomici dei due elementi ($3,30 \text{ \AA}$ circa). La costante reticolare trovata per il tipo NaCl ha d'altra parte il valore che ci si può aspettare dalla somma dei raggi ionici dei due elementi e a questo proposito la fig. 1 mostra che c'è un andamento regolare per tutta la serie di composti omologhi Me—Sb.

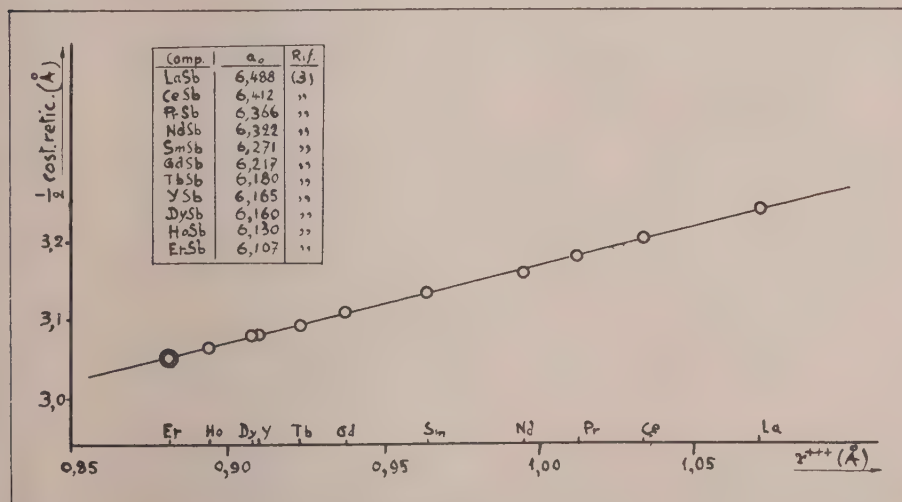


Fig. 1.

Un motivo di incertezza può essere dato dalla possibilità di formazione di soluzioni solide da parte della fase NaCl.

Ci sono indicazioni che questi composti possono formarsi con piccolo difetto di metalloide [1]. Quando il composto ha un aspetto non omogeneo si riscontra

un valore più basso della costante reticolare (fino a 0,3 % circa in meno). L'eterogeneità, si nota, del resto, se il campione non è stato trattato ad una temperatura sufficiente e sparisce con un opportuno innalzamento di quest'ultima.

Su diversi campioni dei composti preparati e sul metallo di partenza, prodotto dalla Nuclear Corporation of America e contenente 0,1 % di T. R.

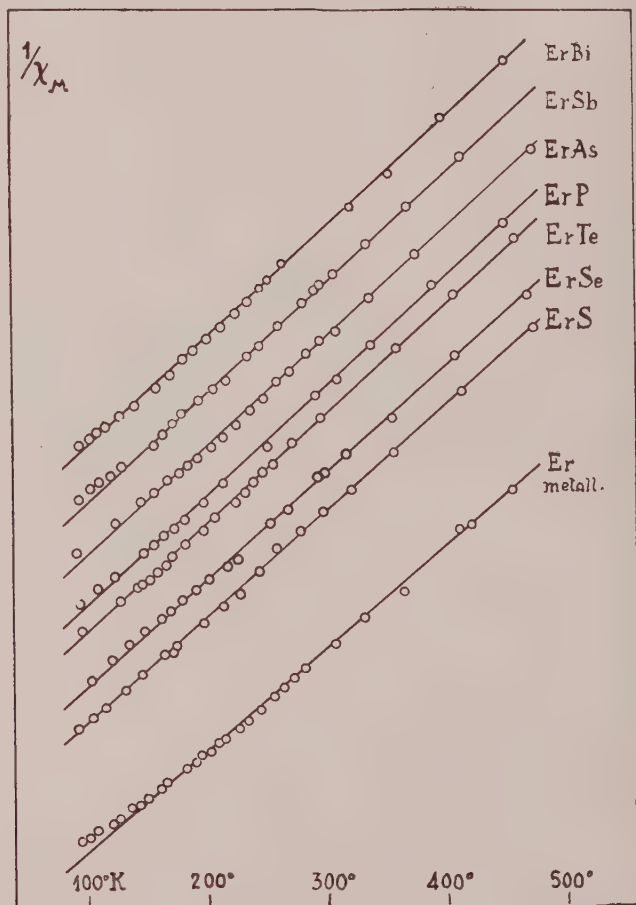


Fig. 2.

e 0,3 % di Ta, sono state eseguite misure di suscettività magnetica nell'intervallo di temperatura compreso tra -200° e $+200^{\circ}$ C.

I valori corrispondenti alla temperatura ambiente sono elencati nella Tabella II insieme ai momenti magnetici ricavati, mentre i valori dell'inverso delle suscettività in funzione della temperatura sono riportati nella fig. 2, ove per chiarezza l'origine delle ordinate per ogni singola serie di punti è spostata di 10 mm verso l'alto rispetto alla precedente, e nella fig. 3 dove è riportato separatamente solo l'andamento della $1/\chi_M$ per il metallo.

TABELLA II.
Proprietà magnetiche.

Composto MX	$\chi_M \cdot 10^3$ (298° K)	μ_B	θ_C (°K)	Intervallo di temperature
ErS	35100	9,50	— 24	90° K — 473° K
ErSe	35600	9,56	— 18	90° K — 473° K
ErTe	35000	9,30	— 12	153° K — 473° K
ErP	37500	9,32	+ 8	197° K — 473° K
ErAs	37500	9,34	— 2	196° K — 473° K
ErSb	36000	9,36	— 4	158° K — 473° K
ErBi	36000	9,32	— 6	143° K — 473° K
Er met.	47600	9,65	+ 53	200° K — 473° K

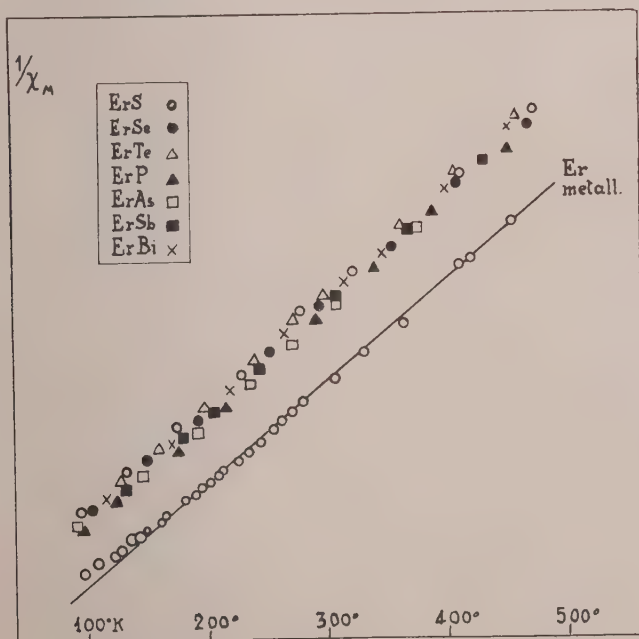


Fig. 3.

Tutti i composti studiati seguono regolarmente (fig. 2) la legge di Curie-Weiss fino alla più bassa temperatura raggiunta e presentano, con trascurabili differenze (fig. 3), il momento magnetico corrispondente all' Er^{+++} .

Per l'Erbio metallico è risultato un momento di 9,65 magnetoni di Bohr, in ottimo accordo con il valore teorico 9,6 calcolato da van Vleck per l' Er^{+++} [4].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. IANDELLI, « Gazz. Chim. Ital. », vol. 85, p. 881 (1955); A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXIX, p. 62 (1960); A. IANDELLI, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, p. 201 (1961); G. L. OLCESE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, p. 196 (1961); G. BRUZZONE, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXX, p. 208 (1961).
- [2] FLAHAUT, GUITTARD, LORIES et PATRIE, « Comp. Rend. », 245/2291-3 (1957).
- [3] I. F. MILLER e R. C. HIMES, *Rare Earths Res. Develp.*, Symp. at Lake Arrowhead, California - IV-3-1 (1960).
- [4] J. H. VAN VLECK, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, New York 1932, p. 226.

Chimica. — *Radicali metile originati dalla decomposizione termica del CuCH_3 .* Nota di GIACOMO COSTA, GIANCARLO DE ALTI e SERGIO LIN, presentata (*) dal Socio V. CAGLIOTI.

Come abbiamo descritto altrove (1) è possibile preparare il CuCH_3 puro allo stato secco, sfruttando la reazione tra $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anidro e $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ in soluzione alcolica. Il composto è stabile solo a bassa temperatura fino a circa -50°C .

La labilità termica del CuCH_3 ha fatto intravedere la possibilità di ottenere radicali liberi a bassa temperatura e perciò più vicini allo stato fondamentale, nel caso che il meccanismo di decomposizione fosse radicalico.

Nella decomposizione del CuCH_3 , in sospensione, i radicali metile reagiscono *in situ* con il solvente formando metano; la decomposizione del CuCH_3 nel vuoto dà luogo, invece, alla formazione di etano e di piccole quantità di idrocarburi superiori saturi e non saturi.

Abbiamo ritenuto interessante cercare di ottenere qualche prova che in quest'ultimo caso si ottengono radicali metile che possano reagire a distanza dal punto di formazione.

Il CuCH_3 , come polvere secca, è stato ottenuto da una soluzione eterea anidra per evaporazione del solvente a -50°C in alto vuoto, al fondo di un recipiente di opportuno disegno. L'apparecchio consisteva in una fiala di vetro con tre aperture: 1° per l'introduzione della sospensione in etere del rame metile puro; 2° per la connessione della fiala con l'apparecchiatura per la raccolta e l'analisi dei gas (e quindi anche con la linea di vuoto); 3° per l'introduzione, il fissaggio e lo scorrimento, tramite un giunto a smeriglio, di un tubicino di vetro sulla parete esterna del quale era stato ottenuto un deposito di iodio marcato con I^{131} , mentre nella parte interna era contenuto il mezzo refrigerante per ridurre al minimo la sublimazione dello iodio nel vuoto. A piccola distanza dal composto veniva portata la provetta di vetro.

Lo iodio sublimato era stato ottenuto a parte da una soluzione eterea anidra di iodio marcato, per distillazione dell'etere e sublimazione del residuo.

La radioattività dello iodio sublimato veniva calcolata dalla differenza di radioattività della soluzione eterea di iodio marcato, dalla quale era stato ottenuto il sublimato, e di quella dell'etere distillato e dello iodio residuo della sublimazione, ridisciolti in etere.

Il CuCH_3 fu lasciato decomporre nel vuoto, mentre lo iodio sublimato fu tenuto freddo a circa -80°C . Al termine della decomposizione, il subli-

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) G. COSTA, A. CAMUS e E. PAULUZZI, «Gazz. Chim. Ital.», 86, 997 (1956); G. COSTA e G. DE ALTI, «Gazz. Chim. Ital.», 87, 1273 (1957).

mato fu scaldato fino a -20°C e i prodotti gassosi di decomposizione furono raccolti e frazionati a bassa temperatura in modo da ottenere la separazione dai vapori di I_2 . Il gas fu poi fatto gorgogliare attraverso una soluzione alcolica di trietilammina.

Per le misure di radioattività abbiamo usato un rivelatore (schermato) a scintillazione, equipaggiato con cristallo di ioduro sodico attivato con tallio, connesso a un analizzatore e ad un contatore automatico. Le misure della radioattività sono state eseguite con il conteggio degli impulsi per minuto sulla banda di energia più elevata delle radiazioni gamma dello I^{131} .

La radioattività delle soluzioni di iodio (prima dell'esperienza) e di ICH_3 dopo l'esperienza sono state misurate in provette delle stesse dimensioni e con lo stesso volume di liquido in modo da avere la stessa geometria nel pozzetto dell'apparecchio di misura.

La radioattività fu espressa in impulsi per minuto (imp/min.). Alcuni dati rappresentativi sono riportati nella seguente tabella.

	I sublimato (imp/min)	Trietilammina in soluzione (imp/min)	Fondo (imp/min).
1	3921	882	4,9
2	69817	9251	5,0
prova in bianco	20177	25	5,0

La prova in bianco fu condotta con le stesse modalità, ma in assenza di CuCH_3 .

La radioattività misurata nella soluzione di trietilammina rappresenta il 12-14 % della radioattività del deposito di iodio presente all'inizio dell'esperienza. Data la bassissima tensione di vapore dello iodio e del rame metile alla temperatura dell'esperienza e la breve durata di questa (5-10 minuti), la percentuale di iodio reagito è troppo elevata perchè possa essere imputata a reazione diretta fra molecole di iodio e di rame metile. La reazione che ha portato alla formazione del prodotto marcato raccolto nella soluzione di trietilammina è quindi avvenuta, almeno prevalentemente, fra radicali metile e iodio marcato ed il prodotto stesso è lo ioduro di metile marcato. Ciò è sufficiente a dimostrare la formazione di radicali metile nella decomposizione termica del CuCH_3 .

Ringraziamo la Ethyl Co. per il contributo finanziario che ha reso possibile l'esecuzione di queste ricerche.

Chimica. — *Preparazione e decomposizione termica del Cu₂CH₅.*

Nota di GIACOMO COSTA, GIANCARLO DE ALTI e LIPIA STEFANI, presentata ^(*) dal Socio V. CAGLIOTI.

In precedenti lavori sono state esaminate dettagliatamente le reazioni tra Cu(NO₃)₂ e Pb(CH₃)₄ in soluzione alcoolica e sono stati descritti la preparazione e l'isolamento del composto 2 AgCH₃·AgNO₃ e del CuCH₃ ⁽¹⁾.

In successive Note ^(2,4) sono state descritte sia le proprietà chimico-fisiche del rame metile che meccanismi di decomposizione termica allo stato secco e in sospensione.

La recente letteratura nello stesso campo comprende lavori di Glockling e coll. e di Bawn e coll. ^(5,6).

In questa Nota riportiamo il metodo di preparazione e le modalità di isolamento da noi usate per il Cu₂CH₅, nonché i risultati delle esperienze di decomposizione termica allo stato secco ed in sospensione.

Abbiamo ottenuto il composto mescolando soluzioni alcooliche di Cu(NO₃)₂ e di Pb(C₂H₅)₄ (rapporto in moli 1 : 2) a — 80°C, riscaldando lentamente la soluzione ottenuta fino a che s'inizia la formazione di un precipitato a circa — 30°C e raffreddandola di nuovo rapidamente a circa — 50°C. La precipitazione si completa a questa temperatura.

L'eccesso dei reattivi e i prodotti solubili di reazione si possono poi allontanare per centrifugazione e lavaggio con etanolo ed etere. Queste operazioni vengono effettuate a — 80°C, in corrente di N₂ secco.

La polvere bruna che viene isolata è leggermente solubile in alcool e insolubile in etere, esano ed eptano.

Sia la sospensione alcoolica che la polvere secca sono meno stabili che la sospensione alcoolica e la polvere secca del CuCH₃.

I risultati analitici ottenuti sul prodotto puro isolato sono:

Cu % calc. 68,61	trovato 1) 68,22
	2) 70,80.

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) G. COSTA e A. CAMUS, « Gazz. Chim. Ital. », 86, 77, 997 (1956).

(2) G. SARTORI, G. COSTA e coll., U.S. Department of Army — European Research Office — Contracts DA-91-508-EUC-274 e DA-91-591-EUC-1015-01-1155-59; G. COSTA e G. DE ALTI, « Gazz. Chim. Ital. », 87, 1273 (1957); G. COSTA, G. DE ALTI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Classe Scienze fis., mat. e nat., serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 5 — maggio 1960.

(3) G. COSTA, G. DE ALTI e S. LIN, in corso di stampa.

(4) G. COSTA e G. DE ALTI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Classe Scienze fis. mat. e nat., serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 6 — giugno 1960.

(5) F. GLOCKLING e coll., « J. Chem. Soc. », 1955, 716; 1956, 3640; 1959, 3001.

(6) C. H. BAWN e coll., « J. Chem. Soc. », 1960, 3923; 3927; 4162.

Gli spettri infrarossi del composto, ottenuti in una cella per basse temperature, mostrano le caratteristiche bande di assorbimento del gruppo $\text{—C}_2\text{H}_5$.

Abbiamo determinato le quantità e la composizione dei gas svolti sia durante la reazione di formazione a $\text{—30 —60}^\circ\text{C}$ che nella decomposizione del CuC_2H_5 puro allo stato secco e della sua sospensione in eptano.

Mole $\times 10^4$:	Conc. reagenti		Gas svolti		
	Cu^{++}	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}
Reazione di formazione	1,2	2,5	0,25	—	0,62
Dec. di CuC_2H_5 (secco)	—	—	0,96	0,44	0,14
Dec. di CuC_2H_5 (sospeso in eptano)	—	—	0,59	0,08	—

Nella reazione di formazione, la quantità di butano svolta nel rapporto previsto $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{Cu}^{++} = 0,5$ è in accordo con lo stesso meccanismo proposto per la reazione di formazione del CuCH_3 , cioè:



L'etano formatosi durante la reazione di formazione è dovuto alla parziale decomposizione del prodotto.

Nella decomposizione del CuC_2H_5 secco la formazione di radicali è molto probabile. La formazione di radicali metile durante la decomposizione di CuCH_3 è stata provata ⁽³⁾.

Lo svolgimento di etano e di etilene, con minori quantità di butano, indica che i radicali etile subiscono principalmente una disproporzione.

Nei gas svolti abbiamo anche trovato della CO_2 ed una frazione condensabile (idrocarburi più pesanti).

Nella decomposizione delle sospensioni in eptano di CuC_2H_5 isolato e lavato, il gas svolto è principalmente etano. La principale reazione dei radicali etile formati durante la decomposizione è quindi la reazione col solvente.

I risultati sopra esposti sono perfettamente in accordo con quelli da noi già riportati per le analoghe esperienze sul CuCH_3 .

Ringraziamo la Ethyl Co. per il contributo finanziario che ha reso possibile l'esecuzione di queste ricerche.

Chimica. *Termoluminescenza delle fasi idratate e anidra del solfato di calcio* (*). Nota di CARLO BETTINALI, GASTONE FERRARESSO e GIUSEPPE STAMPACCHIA, presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

La termoluminescenza della fase anidrite del solfato di calcio attivato con manganese è attualmente oggetto di numerosi studi, dato l'interesse che essa riveste per applicazioni di dosimetria integrale di radiazione [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Meno noto è invece il comportamento delle altre fasi del solfato di calcio.

In un precedente lavoro avevamo notato che le anidriti naturali e quelle artificiali non attivate presentavano dopo irradiazione picchi di termoluminescenza a temperature superiori a quella del picco dei materiali attivati [7].

Abbiamo eseguito, pertanto, ricerche allo scopo di chiarire le relazioni fra termoluminescenza, attivazione e struttura nel gesso, semiidrato e anidrite e nella presente Nota diamo i primi risultati.

PARTE SPERIMENTALE.

Le attrezzature da noi impiegate sono state descritte in un precedente lavoro [7].

Il materiale di partenza per la preparazione delle varie fasi è stato *Calcio Solfato* $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ R. P. Erba; come materiale naturale è stata adoperata Selenite spatica di Avellino. I prodotti attivati sono stati preparati cristallizzando il $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} : \text{Mn}$ da soluzioni sature di solfato di calcio in presenza di solfato manganoso e sottoponendo il diidrato agli opportuni trattamenti termici per trasformarlo a semiidrato o anidrite.

L'irradiazione è stata fatta con una sorgente $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$ di 50 mC con geometria tale da produrre una dose di irradiazione sul campione di 0,3 röntgen/sec cm^2 . La durata di irradiazione è stata costante per tutti i campioni.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Sia i materiali attivati con manganese, sia quelli non attivati, presentano debole termoluminescenza anche se i campioni non sono stati previamente irradiati. Le relative *glow curves* hanno un massimo a 310° , la cui intensità ha un ordine di grandezza cento volte minore dei picchi che si rilevano nei

(*) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N., presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

materiali irradiati e non viene modificata dall'irradiazione fino a 7 milioni di röntgen. La natura di tale fenomeno, segnalato anche da altri Autori per altri materiali [8] è ancora oggetto di discussione.

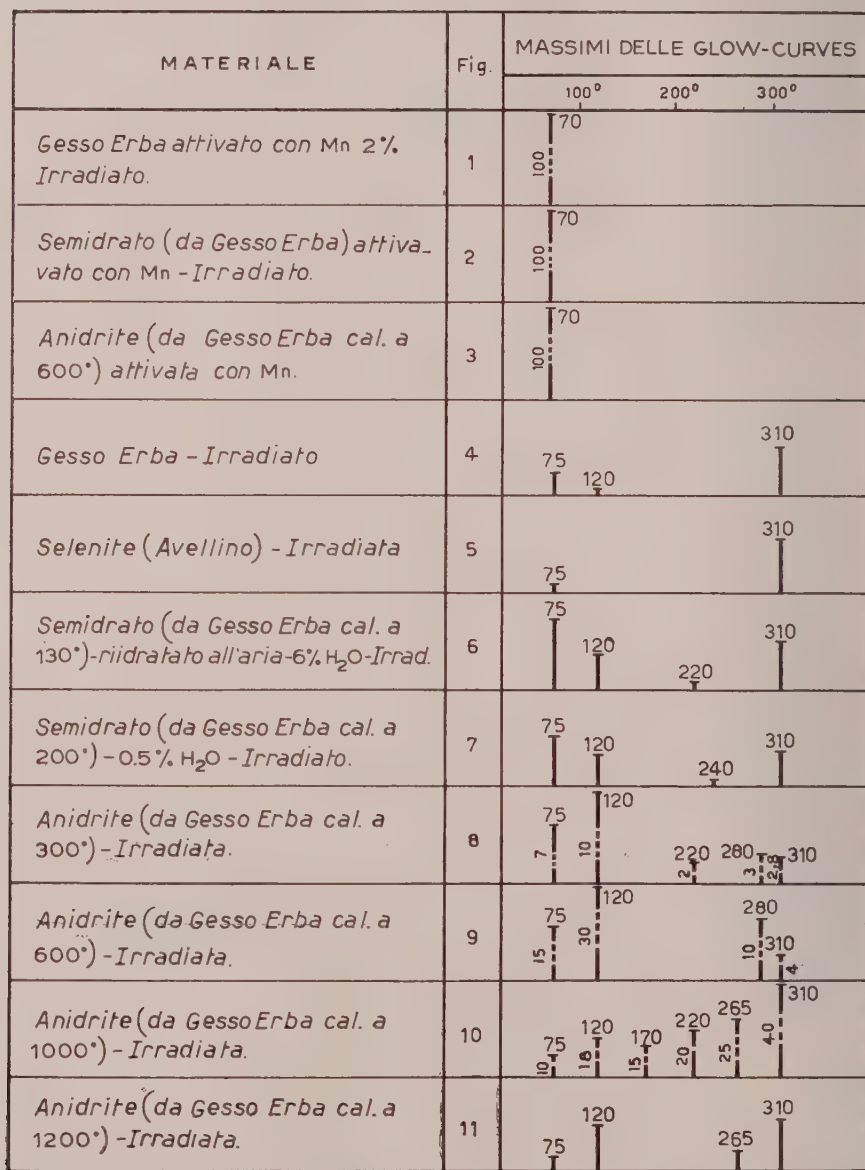



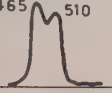
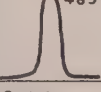
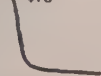
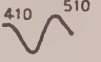







Fig. 1. - In ascisse sono riportate le temperature, in ordinate le intensità di termoluminescenza in unità arbitrarie.

Le varie fasi del solfato di calcio (gesso, semiidrato e anidrite) attivate con manganese, dopo irradiazione, presentano sempre un unico picco di forte

intensità intorno ai 70° (fig. 1). La posizione e l'intensità di tale picco è indipendente dalla natura della fase.

Le stesse fasi non attivate, presentano dopo irradiazione tre picchi di termoluminescenza a 75° , 120° , 310° comuni a tutte e tre. Inoltre, col passaggio dalla struttura di gesso a quella di semiidrato, compaiono picchi a

COMPOSIZIONE SPETTRALE DEI PICCHI

MATERIALE	PICCO a 70°	PICCO a 120°	PICCO a 265°	PICCO a 310°
	$\lambda \text{ m}\mu$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\lambda \text{ m}\mu$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Mn} - \text{Irrad.}$				
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} : \text{Mn} - \text{Irrad.}$				
$\text{CaSO}_4 : \text{Mn} - \text{Irradiato.}$				
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Irradiato}$		*		
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - \text{Irradiato}$				
$\text{CaSO}_4 - \text{Irradiato.}$				

* intensità troppo debole

Fig. 2.

220° – 240° , mentre picchi a 170° – 180° e 265° compaiono in associazione con la struttura di anidrite (fig. 1).

I composti attivati mostrano il massimo di emissione luminosa a $485 \text{ m}\mu$ nelle fasi gesso e anidrite, $465 \text{ m}\mu$ e $510 \text{ m}\mu$ nella fase semiidrato (fig. 2).

I composti non attivati hanno emissione luminosa a $410 \text{ m}\mu$ in corrispondenza di tutti i picchi della glow curve ed inoltre un massimo a $510 \text{ m}\mu$ in corrispondenza del picco a 310° .

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI.

È stata accertata la possibilità di attivare con manganese, oltre che l'anidrite, anche il solfato di calcio semiidrato e diidrato. Le tre fasi del solfato di calcio non attivato presentano, oltre alla debole termoluminescenza non provocata da irradiazione e caratterizzata dal picco a 310° di cui si è detto sopra, anche termoluminescenza eccitabile da irradiazione.

Le tre fasi del solfato di calcio, quando sono attivate, presentano curve di termoluminescenza da irradiazione identiche: le stesse fasi, non attivate, presentano invece curve caratteristiche per ciascuna di esse. Tali curve presentano dei picchi distinti per ciascuna fase ed inoltre come si è detto sopra, dei picchi comuni.

Nei picchi comuni alle tre fasi si può notare una sensibile variazione delle intensità col variare del trattamento termico subito dal materiale. La diversa influenza delle variazioni di struttura sulla termoluminescenza dei materiali attivati e non attivati fa ritenere che il meccanismo del fenomeno di luminescenza sia di tipo diverso nei due casi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. GRÖGLER, F. G. HOUTERMANS et H. STAUFFER, *The use of thermoluminescence for dosimetry in research about the radiation and thermal history of solids*, A/CONF. 15/P/235 Switzerland 5 June 1958.
- [2] K. WATANABE, $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ *Phosphor under Vacuum Ultraviolet Excitation*, « Physical Review », 83, n° 4 (1951).
- [3] N. RIHEL, H. KEPPEL, *Mit Samarium aktiviertes Calciumsulfat als Thermolumines*, « Naturwissenschaften », 23, 424-5 (1955).
- [4] U. MAYER, *Herstellung und Struktur von Kristälchen des Leuchtstoffs $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$* , « Naturwissenschaften », 24, 79-80 (1956).
- [5] V. M. NOSENKO, L. S. O. *Fosforax na Osnove CaSO_4* : « Optika I spektroskopiia », 4, 345-50 (1957).
- [6] W. L. MEDLIN, *Decay of Phosphorescence in CaCO_3 , $\text{MgCO}_3(\text{CO}_3)_2$ and CaSO_4* , « Physical Review », vol. 122, 3 (1961).
- [7] C. BETTINALI, G. FERRARESSO e G. STAMPACCHIA, *Termoluminescenza di carbonati e solfati di calcio naturali e artificiali - Composizione spettrale dei picchi*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », vol. XXXI, 123-127 (1961).
- [8] E. J. ZELLER, J. L. WRAY, et F. DANIELS, *Thermoluminescence induced by pressure and by Crystallization*, « J. Chem. Phys. », vol. 23, n° 11, 2187 (1955).

Chimica macromolecolare. — *Polimeri cristallini della N-vinildifenilammina* (*). Nota di PAOLO LONGI, presentata(**) dal Socio G. NATTA.

Sulla sintesi di alti polimeri di N-vinilammine si hanno scarse notizie. K. H. Meyer e H. Hopff hanno ottenuto piccole quantità di polimero bianco, solido della N-vinildimetilammina⁽¹⁾; è inoltre noto che la N-vinil, N-metil-anilina fornisce per spontanea polimerizzazione a temperatura ambiente, un prodotto solido, rosso⁽²⁾. Non si ha comunque alcuna notizia sulla sintesi polimeri stereoregolari delle vinilammine. È stata pertanto esaminata la possibilità di ottenere alti polimeri lineari e stereoregolari della N-vinildifenilammina, che, tra tutte le N-vinilammine, risulta essere la più stabile e di più semplice sintesi⁽³⁾.

Come si poteva supporre in base alla analogia di struttura chimica con il N-vinilcarbazolo, i catalizzatori più idonei a promuovere la polimerizzazione della N-vinildifenilammina sono risultati quelli di tipo cationico, in particolare il fluoruro di boro ed il suo dietileterato, il dicloruro di alluminio, il tetracloruro di stagno ed il monoclorotrisopropilato di titanio. Al contrario, gli iniziatori di tipo radicalico, assai attivi nella polimerizzazione del N-vinilcarbazolo, risultano praticamente inattivi nel caso della N-vinildifenilammina.

Con l'impiego dei suddetti catalizzatori di tipo cationico, a temperature comprese tra $+15^{\circ}$ e -80°C , è stato possibile ottenere dalla N-vinildifenilammina alti polimeri lineari, testa-coda, dotati di una elevata regolarità di struttura sterica e cristallini all'esame con i raggi X.

I catalizzatori impiegati, per il loro tipico comportamento di acidi di Lewis, sono capaci di coordinarsi con l'atomo di azoto della N-vinildifenilammina, rendendo possibile, nel corso del processo di polimerizzazione, una costante presentazione delle molecole di monomero, rispetto alla catena in accrescimento. A questa costante presentazione e ad un tipo sempre costante di apertura del doppio legame vinilico dell'unità monomerica, si deve probabilmente attribuire la stereospecificità del processo di polimerizzazione.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) K. H. MEYER e H. HOPFF, « Ber. », 54, 2274 (1921).

(2) J. VON BRAUN e G. KIRSCHBAUM, « Ber. », 52, 2261 (1919).

(3) Il monomero è stato preparato per vinilazione diretta con acetilene della difenilammina, in presenza di potassio metallico e piridina (W. Wolff, U. S. 2.087.079 (I. G. Farben Ind.); Fr. 801.519; Ger. 635.213). Il monomero grezzo è stato purificato mediante due successive cristallizzazioni da potassa alcoolica (g 10 di KOH 100 cm³ di toluolo) ed altre due cristallizzazioni da etanolo puro - p. f. = 54°C .

La polimerizzazione stereospecifica della *N*-vinildifenilammina è dunque, accanto a quella già nota dei vinileteri ⁽⁴⁾, degli alchenileteri ⁽⁵⁾ e del benzo-furano ⁽⁶⁾, un nuovo esempio di polimerizzazione cationica coordinata.

TABELLA I.

Polimerizzazione della N-vinildifenilammina in presenza di alcuni catalizzatori di tipo cationico.

(Durata di ogni prova di polimerizzazione: 4 ore).

Catalizzatore		Mono- mero g	Toluolo cm ³	Temperatura polimerizz. °C	Polimero ottenuto g	[η]
tipo	g					
BF ₃	0,01	5	50	— 40	2,1	0,15
	0,02	7	70	— 78	5,9	0,30
BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,02	7	70	— 40	5,8	0,25
	0,02	7	70	0	5,8	0,20
	0,02	5	50 (*)	— 30	3,1	0,25
	0,02	5	50	— 78	1,7	0,20
Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	0,02	5	50	0	1,9	0,15
	0,02	5	50	+ 15	1,3	0,10
SnCl ₄	0,03	6	60	— 30	3,2	0,15
TiCl(Oi—C ₃ H ₇) ₃	0,05	6	60	— 78	1,6	0,10
TiCl ₂ (OCOCH ₃) ₂	0,06	5	50	— 78	1,2	0,10
FeCl ₃	0,03	5	60	— 30	3,0	0,10

[η] Viscosità intrinseca determinata in cloroformio a 30°C.

(*) In questo caso il toluolo è stato sostituito con dietiltere anidro.

In Tabella I sono riportati i risultati ottenuti nella polimerizzazione della *N*-vinildifenilammina, impiegando alcuni catalizzatori di tipo cationico, a diverse temperature.

(4) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI e S. CESCA, «Angew. Chemie», **71**, 205 (1959); G. NATTA e G. MAZZANTI, «Tetrahedron», **8**, 86 (1959); G. DALL'ASTA e N. ODDO, «Chimica e Industria», **42**, 1234 (1960).

(5) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN e P. GANIS, «Atti Accad. Naz. Lincei», Rend. Sci., **28**, 442 (1960).

(6) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO e G. BRESSAN, «Chimica e Industria», **43**, 161 (1961).

All'esame con i raggi X, la cristallinità dei polimeri ottenuti è risultata praticamente costante e del tipo illustrato in fig. 1. Si può dunque concludere che, diversamente da quanto riscontrato nella polimerizzazione

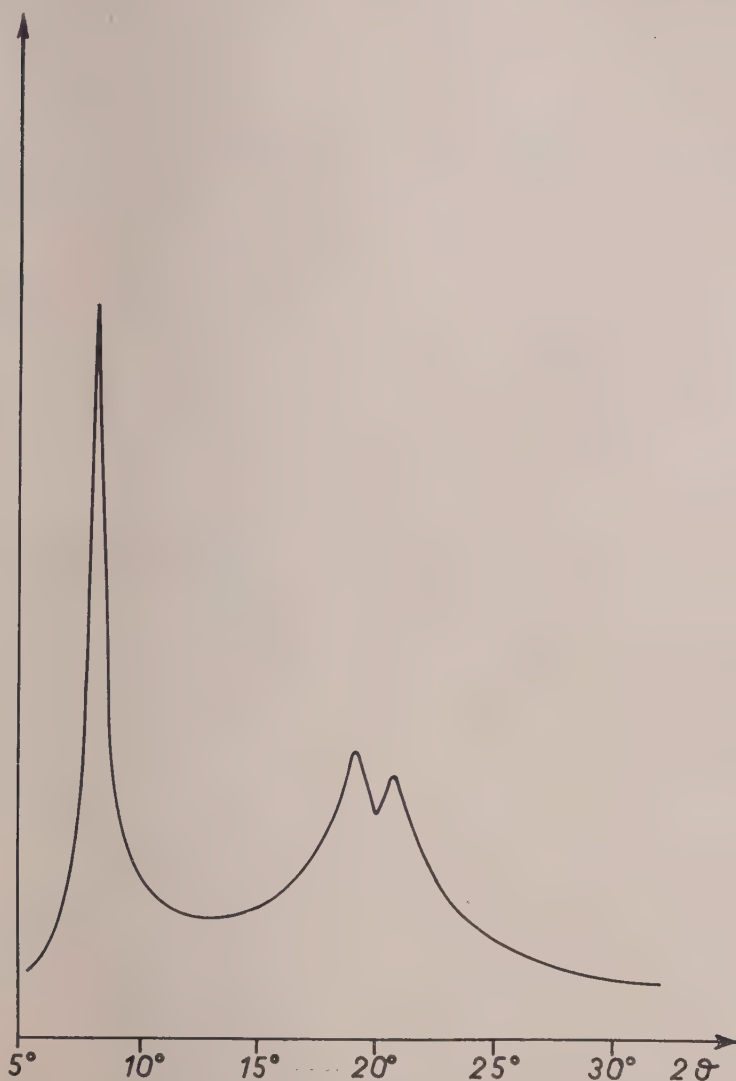


Fig. 1. - Spettro di diffrazione ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$, registrazione Geiger) della poli-N-vinildifenilammina.

cationica coordinata dei vinileteri, un aumento della temperatura di polimerizzazione non provoca una notevole diminuzione della stereospecificità del processo. - Ciò è probabilmente da mettere in relazione con il maggior carattere nucleofilo e, conseguentemente, con la maggior tendenza all'asso-

ciazione dell'atomo di azoto nella N-vinildifenilammina con il catalizzatore, rispetto a quella dell'atomo di ossigeno nei vinileteri.

Una tipica prova di polimerizzazione della N-vinildifenilammina, impiegando come catalizzatore il dietileterato del fluoruro di boro, può essere così riassunta: ad una soluzione mantenuta in agitazione e raffreddata -40°C , contenente g 7 di N-vinildifenilammina in 60 cm^3 di toluolo anidro, viene aggiunta lentamente (circa 15 minuti) ed in atmosfera di azoto secco, una soluzione di g 0,03 di $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 cm^3 di toluolo anidro. Dopo 4 ore il polimero ottenuto viene precipitato per aggiunta di *n*-eptano, trattato con metanolo al 2-3 % di ammoniaca acquosa, e, dopo filtrazione, seccato. Si ottengono g 5,8 di una polvere quasi bianca che viene trattata con una miscela di 150 cm^3 di toluolo e 70 cm^3 di *n*-eptano alla temperatura di ebollizione per 4-5 ore. Il prodotto solido viene quindi separato e seccato per riscaldamento a 180°C a pressione ridotta di 0,2 mm Hg per 2-3 ore, lasciando poi raffreddare lentamente.

Come risulta dalla fig. 1 il polimero così trattato si presenta cristallino all'esame con i raggi X.

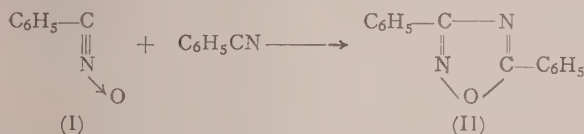
La poli N-vinildifenilammina cristallina presenta una temperatura di fusione (determinata con microscopio a luce polarizzata) di $315-320^{\circ}\text{C}$; è solubile in cloroformio e cloruro di metilene a temperatura ambiente; è insolubile in etere, dimetilformammide, acetone, idrocarburi alifatici ed alcoli, anche alle loro temperature di ebollizione; è parzialmente solubile in benzolo, toluolo e tetracloruro di carbonio bollenti.

La viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a 30°C , risulta essere generalmente di 0,1-0,3 cm^3/g .

Chimica organica. — *Benzonitrilossido e cianuro d'acetile*^(*).

Nota di PAOLO GRÜNANGER e PAOLA VITA FINZI, presentata^(**) dal Socio A. QUILICO.

Era nota da tempo⁽¹⁾ la capacità del benzonitrilossido (I) di addizionarsi sul triplo legame del benzonitrile per dare il 3, 5-difenil-1, 2, 4-oxadiazolo o dibenzazossima (II):



Più recentemente H. Huisgen e coll. hanno ripreso e generalizzato la reazione; inoltre hanno esteso la reazione di addizione dei nitrilossidi a nume-

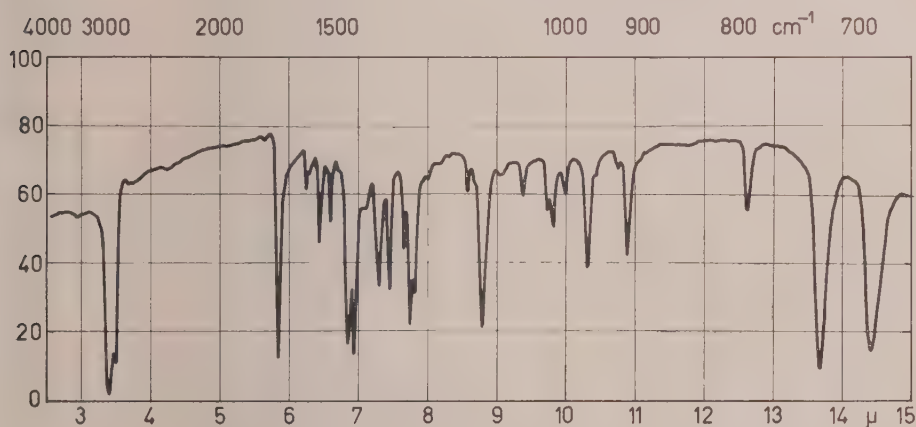
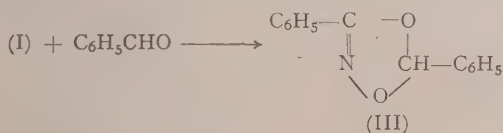


Fig. 1. — Spettro I. R. (in nujol) di 3-fenil-5-acetil-1, 2, 4-oxadiazolo.

rosi doppi legami carbonilici⁽²⁾. Così ad esempio la benzaldeide dà con benzonitrilossido il 2, 5-difenil-1, 3, 4-dioxazolo (III):



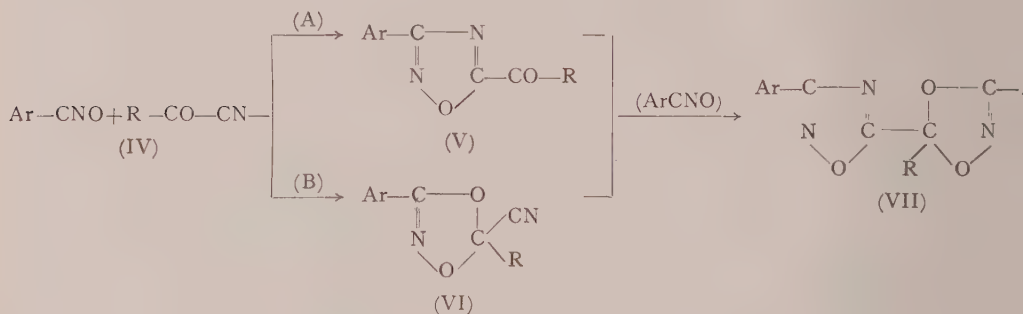
(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) G. SPERONI e M. BARTOLI, *Sugli ossidi di nitrili*, nota VIII, Stab. tip. Marzocco, Firenze 1952; cfr. anche G. LEANDRI e P. REBORA, « Ann. di chim. », 46, 954, nota (***) (1956).

(2) R. HUISGEN, *Festschrift der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf 1960, pp. 73 sgg.

Riteniamo opportuno comunicare i primi risultati delle nostre ricerche sulla reazione di addizione tra nitrilossidi e α -chetonitrili o nitrili acilici (IV), che presentano contemporaneamente un triplo legame nitrilico e un doppio legame carbonilico; era interessante stabilire quale dei due fosse più reattivo, dovendosi ottenere nel primo caso un 1, 2, 4-oxadiazolo (V) secondo lo schema A, nel secondo caso un dioxazolo (VI) secondo lo schema B. Qu allora poi le due reazioni dovessero avere velocità paragonabili, era facile anche ottenere una miscela dei due prodotti, se non addirittura il prodotto contenente ambedue i nuclei, del tipo (VII):



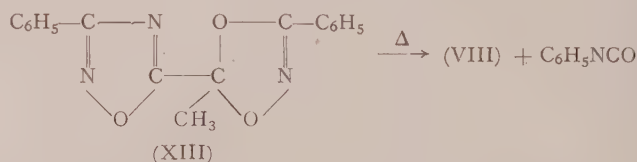
Facendo reagire in soluzione eterea quantità equimolecolari di *benzonitrilossido* e *cianuro d'acetile*, si ottiene una miscela di due prodotti, che possono venir separati per cromatografia su colonna.

Il primo prodotto, a p. f. 110,5–111,5°, è un chetone, come dimostrano il suo spettro I. R., riportato in fig. 1 ($\text{C}=\text{O}$ coniugato a 1715 cm^{-1}) e la formazione di un *p*-nitrofenilidrazone. Dall'analisi esso risulta formato dall'addizione equimolecolare dei due prodotti di partenza, e gli deve quindi competere la struttura (VIII) di *3-fenil-5-acetil-1, 2, 4-oxadiazolo*, non ancora noto in letteratura. Il suo spettro U. V., riportato in fig. 2, è molto simile a quello del 3-fenil-5-metil-1, 2, 4-oxadiazolo, pure riportato in fig. 2 per confronto: un lieve spostamento ipsocromo e un notevole effetto ipercromico sono compatibili con la formula suddetta.

Il prodotto è poco stabile all'azione degli idrati alcalini anche diluiti: si ottiene benzonitrile e sviluppo di NH_3 , mentre dalla soluzione si può isolare per acidificazione acido acetico: tuttocì è in accordo con quanto già noto sulla scarsa stabilità degli 1, 2, 4-oxadiazoli non sostituiti in posizione 5⁽³⁾, a cui il composto (VIII) si può assimilare se si ammette un facile distacco idrolitico dell'acetile.

(3) F. ELOY, R. LENAERS e C. MOUSSEBOIS, «Chem. and Ind.», 1961, 292.

vole eccesso di cianuro d'acetile, si formano quantità sensibili di un prodotto più stabile a p. f. 110°, che non contiene più il gruppo chetonico e proviene dalla somma di 2 mol. di benzonitrilossido su una di cianuro d'acetile. Esso è resistente tanto all'idrolisi acida che alcalina, e la sua resa aumenta facendo reagire benzonitrilossido e cianuro d'acetile in rapporti molecolari 2 : 1. Il fatto che tale prodotto si ottenga facilmente anche facendo reagire il benzonitrilossido sul 3-fenil-5-acetil-1, 2, 4-oxadiazolo, l'esame dello spettro U. V. (riportato in fig. 2), che risulta una composizione della banda del 3-fenil-5-metil-1, 2, 4-oxadiazolo a 238 m μ con la banda tipica delle 3-fenil- Δ^2 -isossazoline a 262-265 m μ ⁽⁴⁾ e la decomposizione pirolitica a chetone (VIII) e fenilisocianato, portano a proporre come più probabile per il prodotto p. f. 110° una struttura (XIII) di 3-fenil-5-(3'-fenil-5'-metil-5'-dioxazolil) 1, 2, 4-oxadiazolo:



In attesa di confermare i nostri risultati su altri α -chetonitrili, possiamo concludere che, nel caso del cianuro d'acetile, il benzonitrilossido reagisce dapprima con il triplo legame, poi con il gruppo carbonilico dell'acetilossidiazolo, attivato dalla coniugazione con il nucleo eterociclico (*).

PARTE SPERIMENTALE ⁽⁵⁾.

Azione del benzonitrilossido sul cianuro d'acetile. — a) g 1,5 di cianuro d'acetile distillato di fresco ⁽⁶⁾ vengono addizionati ad una soluzione eterea di benzonitrilossido, ottenuta al solito modo ⁽⁷⁾ da g 5,0 di cloruro benzoil-drossammico. La miscela viene tenuta a ricadere su b.m. per 2 ore, quindi

(*) Mentre il presente lavoro era alle stampe, è uscito il lavoro di R. HUISGEN, W. MACK e E. ANNESER (*Tetrahedron Letters*, 1961, 587) relativo alla reazione tra nitrilossidi e nitrili, in cui si cita anche un prodotto p. f. 160°, ottenuto da benzonitrilossido e cianuro d'acetile, evidentemente identico al nostro prodotto chetonico p. f. 110,5-111,5°. I suddetti Autori invece escludono un'ulteriore addizione sul gruppo carbonilico.

(4) G. W. PEROLD, A. P. STEYN e F. V. K. VON REICHE, « J. Am. Soc. », 79, 462 (1957); Z.-Y. KYI e W. WILSON, « J. Chem. Soc. », 1953, 798.

(5) I p.f. non sono corretti. Gli spettri I. R. sono stati registrati su uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. Infracord 137, quelli U.V. su uno spettrofotometro Beckmann mod. DK-2.

(6) W. TSCHELINZEFF e W. SCHMIDT, « Ber. », 62, 2210 (1929).

(7) A. QUILICO, G. STAGNO D'ALCONTRES e P. GRÜNANGER, «Gazz. chim. it.», 80, 487 (1950).

svaporata a secco, da ultimo sotto vuoto. Il residuo semisolido viene ripreso con poco metanolo ghiacciato: si filtrano g 2,85 di un prodotto incolore p. f. 77–86°, che, esaminato mediante cromatografia su strato sottile (secondo Stahl) con cicloesano–acetato d'etile (70 : 30), si rivela una miscela di almeno due componenti. Si discioglie allora il prodotto in poco benzene e si cromatografa su una colonna riempita di g 200 di allumina neutra (att. 1), eluendo con benzene, etere e metanolo. Dagli eluati benzenici si isolano g 0,45 di un prodotto non chetonico p. f. 110°; dagli eluati eterici g 1,50 di una sostanza chetonica p. f. 108–110°;

b) facendo reagire una soluzione eterea di benzonitrilossido (da g 5,0 di cloruro benzoidrossammico) con g 4,0 di cianuro d'acetile al solito modo, si ottengono g 2,75 di un prodotto lavato con metanolo freddo, che, cristallizzato una volta da metanolo, fornisce prismetti incolori p. f. 108–110°, identici al prodotto chetonico ottenuto come sopra;

c) per reazione tra benzonitrilossido e cianuro d'acetile in rapporti molecolari 2 : 1, si ottiene come residuo una miscela che, ripresa con poco acido acetico glaciale freddo, fornisce con una resa del 60% il prodotto p. f. 110°, identico a quello ottenuto come sopra dagli eluati benzenici. Accanto ad esso si formano piccole quantità di difenilfurossano e tracce di chetone p. f. 108–110°.

3-fenil-5-acetil-1, 2, 4-oxadiazolo (VIII). – Cristallizza da metanolo in prismetti allungati incolori p. f. 110,5–111,5°, che tendono a ingiallire col tempo. All'analisi:

	trov. % :	N	14,79
per $C_{10}H_8O_2N_2$	calc.		14,89

Spettro U.V. (cfr. fig. 2): $\lambda_{\max} = 234 \text{ m}\mu$; $\log \varepsilon = 4,22$ (in etanolo)

Il *p-nitrofenilidrazone*, ottenuto facilmente a freddo in soluzione acetica, si presenta in aghetti giallini p. f. 216–217° (da etanolo o acido acetico glaciale). All'analisi:

	trov. % :	N	21,43
per $C_{16}H_{13}O_3N_5$	calc.		21,66

Per trattamento con NaOH al 15% anche a freddo si sviluppa *ammoniaca* e si ottiene un olio che, distillato in corrente di vapore e purificato, si rivela *benzonitrile* per il caratteristico odore e per lo spettro I.R., identico a quello di un campione puro. Nelle acque madri alcaline per acidificazione, estrazione con etere ed esame del residuo acido mediante gas–cromatografia, si identifica l'*acido acetico*.

3-fenil-5-(α -ossi)isopropil-1, 2, 4-oxadiazolo (IX). – a) In una soluzione eterea di ioduro di metilmagnesio, preparata da g 0,80 di Mg e g 4,24 di CH_3I , si fa sgocciolare una soluzione di g 4,50 di chetone p. f. 110,5–111,5° in 100 cm³ di etere anidro. Al termine dell'aggiunta si scalda ancora su b.m. per 1 ora e 1/2, quindi si raffredda e si versa in ghiaccio e acido solforico diluito.

Lo strato etero viene lavato con NaHCO_3 e seccato su Na_2SO_4 . Svaporato il solvente, il residuo viene distillato sotto vuoto: g 4,58 di olio incolore p. eb. $120-122^\circ/0,5$ mm, che solidifica lentamente in grossi cristalli p. f. 25° . All'analisi:

	trov. % :	N	13,86
per $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$	calc.		13,72

b) Il medesimo prodotto ottenuto per azione di 2 mol. di CH_3MgI sul 3-fenil-1, 2, 4-oxadiazolcarbossilato d'etile, ottenuto da benzonitrilossido ed estere cianoformico secondo il metodo di H. Huisgen⁽²⁾. Gli spettri I.R. dei due prodotti sono identici.

3-fenil-5-(3-fenil-5'-metil-5'-) Δ^2 -isossazolinil-1, 2, 4-oxadiazolo (XII). - G 3,50 del carbinolo ottenuto dal chetone (VIII) vengono distillati su P_2O_5 a 30 mm: si raccolgono g 1,19 di un liquido incolore p. f. $170^\circ/30$ mm, una frazione del quale viene ridistillato per l'analisi: liquido mobile p. eb. $125^\circ/3$ mm. All'analisi:

	trov. % :	C	77,65	H	6,03	N	7,72
per $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$	calc.		77,81		5,99		7,56

Il prodotto viene fatto reagire tal quale con una soluzione eterea di g 0,75 di benzonitrilossido: già dopo breve tempo si separano g 1,20 di un prodotto incolore p. f. $128-130^\circ$. Dalle acque madri per evaporazione si recupera una ulteriore quantità di prodotto. Cristallizzando da metanolo si hanno aghi p. f. $130-131^\circ$. All'analisi:

	trov. % :	N	13,90
per $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$	calc.		13,76

Il medesimo prodotto (p. f. in miscela, spettri I.R. e U.V. sovrapponibili) si ottiene dal carbinolo proveniente dall'estere (X), sempre attraverso il vinilderivato.

3-fenil-5-(3'-fenil-5'-metil-5'-) dioxazolil-1, 2, 4-oxadiazolo (XIII). - Cristallizza in aghi e tavole lucenti (da metanolo) p. f. 110° . All'analisi:

	trov. % :	C	66,65	H	4,33	N	13,80
per $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$	calc.		66,44		4,26		13,68

Spettro U.V. (in etanolo): $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,29$; flesso a $265 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,03$.

Il prodotto è stabile tanto all'idrolisi con acidi alogenidrici concentrati bollenti, quanto a quella con idrati alcalini. Si può ottenere anche dal chetone (VIII): ad una soluzione eterea di g 0,65 di benzonitrilossido si aggiungono g 1,0 di chetone p. f. $108-110^\circ$ e, dopo il solito trattamento, completato

da cromatografia su colonna di Al_2O_3 neutra, si hanno g 1,17 di tavole esagonali incolori p. f. 110° , identiche per p. f. in miscela e spettro I.R., al prodotto ottenuto come sopra descritto.

Per riscaldamento sotto vuoto a $180-210^\circ$, il prodotto p. f. 110° si decompone con sviluppo di un liquido incoloro dal caratteristico odore pungente, che si rivela *fenilisocianato* per lo spettro I.R. e per la sua trasformazione in difenilurea simmetrica per trattamento con acqua. Sulle pareti del pallone e dal residuo si può recuperare un solido incoloro che fonde a $105-107^\circ$ e ha uno spettro I.R. perfettamente identico al *3-fenil-5-acetil-1, 2, 4-oxadiazolo* sopra descritto.

Chimica biologica. — *Il comportamento dell'attività succinodeidrasica del cuore e del muscolo scheletrico del colombo bradicardico per inanizione assoluta o per malnutrizione orizantica (*)*. Nota (**) di GAETANO LIVREA e ANTONIO CAMBRIA, presentata dal Corrisp. G. AMANTEA.

La giustificazione di questa Nota va ricercata in quelle precedenti di Livrea [1-4] e di Livrea e coll. [5-12] intese, da una parte, a precisare il fondamento nutritivo della bradicardia da inanizione e da malnutrizione orizantica e, dall'altra, ad apportare qualche contributo alla conoscenza delle relazioni fra le ripercussioni funzionali e quelle, tuttora ignote, biochimiche, operate dall'inanizione e dalla malnutrizione sui principali organi del colombo.

Dopo avere già accertato il comportamento ponderale, dell'acqua e delle varie frazioni dell'N del cuore e di altri organi del colombo bradicardico, Livrea e coll. [6-9] hanno ritenuto opportuno iniziare l'analisi dell'attività di alcuni enzimi connessi con ben definiti aspetti del metabolismo protidico e degli acidi nucleici, pervenendo, fra l'altro, alla dimostrazione che il comportamento dell'attività xantinossidasica e transaminasica G.O.T. del cuore bradicardico per beri-beri è diverso da quello del cuore normale, ma identico a quello del cuore bradicardico per inanizione assoluta: precisamente la prima aumenta e la seconda diminuisce [10-12].

Poiché l'attività succinodeidrasica (S.D.) condiziona notoriamente la successione biochimica di eventi di primaria importanza connessi col ciclo di Krebs e con l'ossidazione dell'idrogeno liberato dal substrato, abbiamo ritenuto opportuno accertare, se anche il comportamento di quest'attività enzimatica fosse identico nei due diversi cuori bradicardici. In più, per completezza, ne abbiamo studiato il comportamento anche nel muscolo scheletrico.

Non è inopportuno ricordare che, per quanto non numerose, nella letteratura esistono già alcune segnalazioni della possibilità d'influenzare l'attività S.D. del cuore e del muscolo scheletrico per via alimentare. Ricordiamo, ad esempio, in ordine cronologico: quella di Harter e King [13], circa la diminuzione dell'attività S.D. nel cuore e nel muscolo scheletrico della cavia carente di acido ascorbico; quella di Ames e coll. [14], circa la diminuzione dell'attività nel cuore del ratto carente di piridossina; quella di Wainio e coll. [15], circa la mancata diminuzione dell'attività S.D. nel cuore del ratto a dieta ipoproteica; quella di Shirley e coll. [16], circa la diminuzione nel cuore e l'aumento nel muscolo scheletrico dell'attività S.D. nella giovenca a dieta ipoproteica; quella ancora di Shirley e coll. [17], circa l'aumento dell'attività succinodeidrasica nel cuore del ratto a dieta ipoproteica; infine quella di Ca-

(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Fisiologia Umana e Chimica Biologica dell'Università di Messina con contributo del C.N.R.

(**) Presentata nella seduta dell'11 novembre 1961.

cioppo e coll. [18], la quale merita una maggiore attenzione, in quanto verte appunto sul comportamento dell'ossidazione del succinato ad opera di omogenati di muscolo cardiaco di colombi in avitaminosi B₁, contrassegnata non da conclamati segni nervosi, ma soltanto da perdita (non precisata) di peso, vomito e attenuazione del riflesso plantare. In questa ricerca, gli Autori, istituendo gli opportuni controlli, hanno potuto accertare « che, *in vitro*, l'ossidazione del succinato è deficiente nel cuore di colombi in avitaminosi B₁, indipendentemente dallo stato di iponutrizione, ma in rapporto alla carenza di tiamina ». . . Infatti, rispetto ai quattro animali ad alimentazione orizantica esclusiva, i quattro che ricevevano 1 mg di Vit. B₁ *pro capite* e *pro die* ed erano « ipoalimentati con riso brillato fino a presentare una perdita percentuale del peso corporeo pressoché uguale a quella degli animali » beriberici, presentarono un consumo di O₂ dell'omogenato di cuore « più elevato non solo rispetto a quello osservato nel tessuto di animali in avitaminosi, ma anche rispetto al consumo di O₂ nel tessuto di animali normali ».

MATERIALI E METODI.

Le nostre ricerche sono state condotte su 60 colombi adulti, di entrambi i sessi, del peso medio di 420 g, provenienti dall'agro messinese.

Prima di iniziare gli esperimenti, tutti gli animali sono stati tenuti in osservazione per un adeguato periodo, alimentandoli con una dieta libera di grano e mais fino alla costanza del peso corporeo; indi, nel mentre 18, per avere sicuri dati basali, sono stati utilizzati come controlli, 28 sono stati sottoposti a digiuno assoluto (acqua *ad libitum*) variamente prolungato, in modo che 24 raggiungessero una perdita media di peso corporeo del 21 % circa ed un grado di bradicardia del 50 % circa e 4 una perdita di peso del 15 % circa; 14 sono stati alimentati per imbeccamento, due volte al giorno, con complessivi 25 g di riso brillato e lavato, fino all'instaurarsi di conclamati sintomi nervosi di beri-beri, in genere coincidenti con una perdita di peso corporeo intorno al 20 % e con una riduzione della frequenza cardiaca di circa il 40 %.

A mano a mano che venivano ottenute le condizioni sperimentali desiderate, gli animali venivano sacrificati per decapitazione, curando che quelli di controllo fossero digiuni da almeno 12 ore e quelli a dieta orizantica possibilmente ad ingluvie vuota. 24 e 12 h prima del sacrificio, a quattro degli animali digiunanti, con perdita di peso medio del 21 % circa, sono stati somministrati, per via parenterale, 2,5 mg di aneurina cloridrato Merck, in totale 5 mg; ad altri quattro invece, sempre 24 e 12 h prima del sacrificio, sono stati somministrati per imbeccamento 5 g di mais tritato, in totale 10 g. Otto animali, sempre di quelli che avevano perduto il 21 % circa del loro peso corporeo, sono stati invece rialimentati con mais, in modo da ridurre le perdite di peso, in quattro, al 15 % e, in quattro, al 10 % circa.

Dei 14 animali conclamatamente beriberici, quattro, 24 e 12 h prima del sacrificio, hanno ricevuto per via parenterale 2,5 mg di aneurina cloridrato Merck, in totale 5 mg, così d'aversi all'atto del sacrificio, già da molte ore, la completa regressione di ogni segno beriberico. Per ultimo, allo scopo di avere un sicuro eccesso di B₁ nei tessuti, 2 animali beriberici, tre ore prima del sacrificio, hanno ricevuto per via parenterale 20 mg di B₁.

A dissanguamento ultimato, si è provveduto al prelevamento di un frammento di muscolo pettorale e dell'intero cuore. Quest'ultimo, privato del grasso sottoepicardico e dei grossi vasi, dopo l'apertura ed il lavaggio delle cavità con quantità generose di soluzione fisiologica ghiacciata, veniva tagliato in piccoli pezzi e quindi omogeneizzato con tampone fosfati 0,1 M, pH 7,4, ad una diluizione 1 : 10 in omogeneizzatore di Potter-Elvehjem immerso in acqua e ghiaccio.

Il muscolo pettorale era omogeneizzato e poi filtrato per garza con lo stesso tampone fosfati, però ad una diluizione 1 : 4, e ciò a causa della più debole attività S.D. del muscolo scheletrico, rispetto al cuore.

Aliquote di 0,5 ml delle sospensioni di tessuti così ottenute sono state impiegate per la determinazione dell'attività S.D. secondo il metodo colorimetrico di Kun e Abood [19],

impiegando però l'alcole etilico come eluente. La curva standard è stata ricavata, impiegando soluzioni acquose a concentrazioni scalari di trifeniltetrazolio cloruro Merk (da 20 a 200 γ in 3 ml di acqua distillata) ed ottenendo il formazano estemporaneamente per riduzione, mediante l'aggiunta di una quantità controllata (2-3 gocce) di una soluzione diluita d'idrosolfito sodico preparata all'istante. Il tutto veniva portato a 10 ml, mediante l'aggiunta di 7 ml di alcole etilico a 96°. L'attività enzimatica è stata espressa in γ di formazano/mg di azoto totale dell'omogenato. L'azoto totale è stato determinato col micrometodo di Kjeldhal su campioni di 1 ml di una diluizione finale all'1 % dell'omogenato con acqua distillata.

RISULTATI.

I valori medi ottenuti dalle determinazioni dell'attività S. D. degli omogenati, nonché la loro valutazione statistica, sono riportati nelle Tabelle I e II. Dall'esame di esse appare che:

TABELLA I.

L'attività succinodeidrasica degli omogenati di cuore e di muscolo scheletrico di colombi in varie condizioni di nutrizione.

Valori medi \pm E. S. espressi in γ di formazano/mg di N totale dell'omogenato.

Condizione sperimentale	N° degli animali	Perdita di peso corp. %	Cuore	Muscolo scheletrico
A) Nutrizione normale.	18	0	$39,7 \pm 1,94$	$17,1 \pm 2,85^{(*)}$
B) Inanizione da digiuno assoluto e molto prolungato.	8	21,6	$29,6 \pm 1,62$	$23,3 \pm 0,70$
C) Inanizione da digiuno assoluto e prolungato.	4	15,0	$32,4 \pm 2,08$	$20,1 \pm 3,37$
D) Inanizione da digiuno assoluto e molto prolungato + 2,5 mg di B ₁ , 24 e 12 h prima del sacrificio.	4	20,6	$26,2 \pm 1,25$	$21,1 \pm 1,44$
E) Interruzione del digiuno assoluto e molto prolungato, mercè la somministrazione di 5 g di mais, 24 e 12 h prima del sacrificio.	4	21,1	$35,8 \pm 2,76$	$21,3 \pm 0,86$
F) Rialimentazione dopo digiuno assoluto e molto prolungato, in modo da ridurre la perdita di peso.	4	15,0	$29,8 \pm 7,40$	$23,0 \pm 3,33$
G) Come in E, ma in modo da ridurre maggiormente la perdita di peso.	4	10,0	$34,3 \pm 2,46$	$21,8 \pm 1,68$
H) Malnutrizione orizantica sino ai segni conclamati di polineurite.	8	19,2	$31,7 \pm 1,09$	$22,0 \pm 0,93$
I) Malnutrizione orizantica con regressione dei segni di polineurite, mercè la somministrazione di dosi forti e fortissime di B ₁ .	6	19,0	$29,4 \pm 2,25$	$19,6 \pm 1,56$

(*) Si riferisce solo a 11 animali.

TABELLA II.

Significatività delle differenze fra le medie.

Condizione sperimentale		A/B	A/C	B/D	B/E	A/F	A/G	A/H	H/I	B/H
Differenze . . .	cuore	10,1	7,3	3,4	6,2	9,9	5,4	8,0	2,3	2,1
	muscolo	6,2	3,0	2,2	2,0	5,9	4,7	4,9	2,4	1,3
« <i>t</i> » di Student	cuore	3,206	1,697	1,245	1,730	1,878	1,247	2,962	1,036	1,110
	muscolo	3,815	1,038	1,570	1,735	2,055	1,974	2,883	1,426	1,102
P <	cuore	0,01	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,01	0,4	0,3
	muscolo	0,01	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,01	0,2	0,3

1) nei colombi normali l'attività S.D. degli omogenati di cuore è significativamente superiore ($P < 0,001$) a quella degli omogenati di muscolo scheletrico;

2) negli omogenati di cuore dei colombi bradicardici per inanizione assoluta si osserva una diminuzione dell'attività S.D., che progredisce e diventa significativa col progredire della perdita di peso corporeo, precisamente come segue:

Perdita di peso corporeo %	Diminuzione attività S.D. %	Significatività diff.
15,0	18,4	$P \sim 0,1$ ($P < 0,2$)
21,6	25,5	$P < 0,01$

3) nei colombi bradicardici per inanizione assoluta, con perdita di peso del 21 % circa, la somministrazione di forti dosi di B_i (mg 2,5), 24 e 12 h prima del sacrificio, o l'interruzione del digiuno assoluto, mediante la somministrazione di mais (5 g) a 24 e 12 h dal sacrificio, è affatto incapace di modificare la suddetta diminuzione dell'attività S.D.;

4) la rialimentazione con mais dei colombi bradicardici per digiuno assoluto, in modo da ridurre la loro perdita di peso dal 21 % circa al 15-10 % circa, determina un progressivo ripristino dell'attività degli omogenati di cuore, per cui, allorquando la perdita di peso è del 15 %, si ha un'insignificativa diminuzione dell'attività S.D. (-25 %; $P < 0,1$) e, allorquando la perdita di peso è del 10 %, una diminuzione ancora minore ($-13,7$ %; $P < 0,3$);

5) negli omogenati di muscolo scheletrico dei colombi bradicardici per inanizione assoluta, con perdita di peso del 21 % circa, l'attività S.D. aumenta (+ 36,2 %) significativamente ($P < 0,01$) e la somministrazione

di B_1 o di alimento, nelle modalità di tempo e di dosi prima specificate al punto 3, a proposito della diminuzione dell'attività S.D. degli omogenati di cuore, è affatto incapace d'influenzare detto aumento;

6) la rialimentazione, invece, con le modalità prima specificate al punto 4, determina una progressiva regressione del descritto aumento dell'attività S.D. degli omogenati propria del digiuno assoluto e prolungato, per cui, allorquando la perdita di peso è del 15 %, si riscontra un insignificativo aumento dell'attività S.D. (+ 34,5 %; $P < 0,1$) e allorquando la perdita di peso è del 10 % un'ulteriore riduzione (+ 27,4 %; $P < 0,1$) di detto aumento;

7) negli omogenati di cuore dei colombi bradicardici per beri-beri, con perdita di peso del 20 % circa, rispetto ai normali, si osserva una diminuzione dell'attività S.D., che è minore (— 20 %) di quella osservabile negli omogenati di cuore dei colombi digiunanti, ma la cui differenza rispetto a questi non è statisticamente significativa;

8) nei colombi beriberici la somministrazione di forti dosi di B_1 , 24 e 12 h prima del sacrificio, e di fortissime dosi (20 mg) 3 h prima del sacrificio, nel mentre è capace di fare regredire sempre prontamente e completamente la sintomatologia nervosa, non influenza affatto l'attività S.D. degli omogenati di cuore;

9) negli omogenati di muscolo scheletrico dei colombi beriberici, l'attività S.D. aumenta (+ 28,6 %) significativamente ($P < 0,01$). Tale aumento è minore di quello osservabile negli omogenati di muscolo dei colombi digiunanti, ma la differenza non è statisticamente significativa;

10) infine, la somministrazione di B_1 , nelle dosi prima specificate a proposito della diminuzione dell'attività S.D. degli omogenati di cuore, è affatto incapace d'influenzare detto aumento.

DISCUSSIONE.

Il risultato di cui ad 1), cioè la maggiore attività S.D., in condizioni normali, degli omogenati di cuore, rispetto a quella degli omogenati di muscolo scheletrico, si accorda con quello di Elliot e Greig [20] ottenuto su ratti e conigli e con quelli di Axelrod e coll. [21], di Schneider e Potter [22] e di Hearn e Wainio [23], ottenuti sui ratti. Il risultato di cui a 5), cioè la diminuita attività S.D. del cuore dei colombi beriberici, si accorda con quello di Cacioppo e coll. [18]. Ma qui è da notare, che gli anzidetti AA., per il fatto di aver riscontrato, sia rispetto ai controlli che ai beriberici, un aumento dell'attività S.D. nel cuore dei colombi ipoalimentati con riso e supplementati con B_1 (1 mg *pro capite* e *pro die*), in modo da ottenere una perdita di peso quasi uguale a quella degli animali in avitaminosi, sono pervenuti alla affermazione « che la diminuzione del consumo di O_2 repertata negli omogenati di muscolo cardiaco di animali alimentati con riso brillato, non è imputabile allo stato di iponutrizione, ma alla mancanza del fattore vitaminico » [18]. Questa conclusione non sembra conciliabile con i risultati dei nostri esperi-

menti, di cui ai punti D, E, F, G, H e I della Tabella I, dai quali, appare come si è visto, da un lato, che la somministrazione agli animali digiunanti e beriberici di generose dosi di aneurina è del tutto incapace di normalizzare l'alterata attività S.D. degli omogenati di cuore e di muscolo e, dall'altra, che la rialimentazione con quantità di mais adatte a ridurre l'iniziale perdita di peso determina invece la pronta e progressiva normalizzazione della modificata attività S.D., per cui, sia nel cuore che nel muscolo, si perviene al quasi completo ripristino dei valori normali, ancora prima del ripristino del peso corporeo perduto.

Questi nostri reperti indurrebbero ad ammettere che la condizione metabolico-nutritiva determinante l'alterazione dell'attività S.D. non è la tiaminodeficienza, ma una ben diversa condizione, la quale, pur estrinsecandosi in modo del tutto opposto nel cuore e nel muscolo, è apparentemente identica negli animali digiunanti e beriberici.

Quale può essere l'essenza di questa condizione?

Ad onta della possibilità, che, per effetto dell'inanizione, vuoi da digiuno, vuoi da malnutrizione orizantica, s'instaurino nel tessuto cardiaco e nel tessuto muscolare diverse condizioni biochimiche ambientali, non sembra facilmente sostenibile qui che la diversa attività S.D. dipenda, nel cuore, da una condizione di inibizione e, nel muscolo, all'opposto, da una di attivazione. Se così fosse, la somministrazione di alimento, 24 e 12 h prima del sacrificio, modificando quelle condizioni, dovrebbe determinare qualche ripercussione sul diverso comportamento dell'attività S.D. nei due tessuti. Quest'ipotesi non ha però trovato riscontro nei fatti, come è dimostrato dagli esperimenti di cui al punto E della tabella I ed il significato della mancata ripercussione diventa ancora più evidente, se si considera che, in altre esperienze (Livrea [2]; Cambria [24]), le stesse dosi di mais qui adoperate si erano mostrate in genere atte a determinare una brusca elevazione del quoziente di combustione (Q.R.), soprattutto per un acuto aumento dell'eliminazione del CO_2 , elevazione che è la spia della pronta e profonda modificazione dello stato metabolico-nutritivo indotta dalla rialimentazione dell'animale in inanizione.

Dopo quanto precede, sembra più agevole ammettere, anche qui, quanto è già stato sostenuto in un altro nostro lavoro, a proposito della diminuzione dell'attività G.O.T. del cuore bradicardico per inanizione da digiuno o da malnutrizione orizantica, e cioè che la succinodeidrasi del cuore, rispetto a quella del muscolo, possa essere dotata di un minore grado di stabilità; o meglio sia associata ad un tipo di proteina cardiaca, che non resisterebbe all'inanizione e sarebbe travolta dall'accentuato catabolismo proprio dell'inanizione. La succinodeidrasi muscolare, invece, sarebbe più resistente e questa sua maggiore resistenza potrebbe forse contribuire a dar conto della sua aumentata attività, specie se si tiene conto delle particolari modalità del metabolismo generale e speciale, cioè dei muscoli, dell'organismo digiunante. A sostegno di questo modo di vedere stanno i risultati di cui ai punti D-I dei nostri esperimenti, dai quali appare che soltanto la rialimentazione, che

consente la progressiva ricostruzione del distrutto patrimonio proteico, permette la progressiva normalizzazione dell'attività S.D., facendola aumentare nel cuore, ove era diminuita per effetto del digiuno, e diminuire nel muscolo scheletrico, ove era aumentata.

In altri termini: *a*) in condizioni normali, la S.D. è presente nel cuore in proporzioni maggiori che nel muscolo scheletrico; *b*) in condizioni d' inanizione o di malnutrizione orizantica, nei due organi si verifica un'inversione di proporzioni e quindi d'attività della S.D.; *c*) la causa di detta inversione non va riposta nella tiaminodeficienza o in un aggiustamento omeostatico dei tessuti dei due organi al disordine nutritivo, ma nella disassimilazione, sia nel cuore bradicardico da digiuno che da beri-beri, di un tipo di proteina, al quale sono associate determinate attività enzimatiche e tra queste quella S.D.

A questo punto non possiamo fare a meno di sottolineare ancora una volta che la dimostrazione scaturita da queste nuove ricerche, e cioè che nel cosiddetto cuore beriberico e nel cuore da inanizione esiste un eguale disordine del sistema di ossidazione cellulare, riconferma quanto già era apparso dalle precedenti e cioè che nella bradicardia da beri-beri e da digiuno v'è, per molti aspetti, un'uguale implicazione del metabolismo cardiaco. In altri termini, i due diversi cuori bradicardici hanno in comune non soltanto tratti funzionali, ma anche tratti biochimici e tra questi va posta la diminuzione dell'attività di alcuni enzimi e l'aumento dell'attività di alcuni altri.

Ma, se la diminuzione dell'attività S.D. del cuore bradicardico per inanizione o malnutrizione orizantica è dovuta alla degradazione di determinate proteine cardiache, allora, come già abbiamo sostenuto a proposito della diminuzione dell'attività transaminasica G.O.T., essa non solo costituisce un altro esempio della possibilità di perdere enzimi cardiaci in conseguenza dell' inanizione, ma anche rappresenta un'altra valida prova di quanto andiamo affermando da tempo, cioè che la condizione determinante della bradicardia del colombo beriberico non è la tiaminodeficienza, bensì quella stessa del cuore da inanizione, vale a dire la rottura dell'equilibrio azotato del cuore. Tale rottura s'instaura allorché la disassimilazione delle proteine tissulari a livello degli altri organi e tessuti non è più capace di porre a disposizione del cuore un'adeguata massa metabolica di azoto, dalla quale attingere i principi nutritivi azotati atti a compensare le perdite corrispondenti al dispendio azotato specifico dell'organo ed ad assicurare quindi la riparazione *in situ* delle proteine cardiache usurate [2].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. LIVREA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 15, 453 (1953).
- [2] G. LIVREA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 16, 763 (1954).
- [3] G. LIVREA, « Biologica Latina », 10, 794 (1957).
- [4] G. LIVREA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 24, 577 (1958).
- [5] G. LIVREA e P. CRAXI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 16, 508 (1954).

- [6] G. LIVREA e F. DE STEFANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 24, 579 (1958).
- [7] G. LIVREA e F. DE STEFANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 24, 749 (1958).
- [8] G. LIVREA e F. DE STEFANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, fasc. 1-2 (1958).
- [9] G. LIVREA e F. DE STEFANO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, fasc. 3-4 (1958).
- [10] G. LIVREA e G. RICCERI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, fasc. 5 (1958).
- [11] G. LIVREA e G. RICCERI, « Atti XXIX Assemblea Generale S.I.B.S. », Montecatini, 1960.
- [12] G. LIVREA e G. RICCERI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, 29, fasc. 5 (1960).
- [13] C. J. HARRER e C. G. KING, « J. Biol. Chem. », 138, 111 (1941).
- [14] S. R. AMES, P. S. SARMA e C. A. ELVEHJEM, « J. Biol. Chem. », 167, 135 (1947).
- [15] W. W. WAINIO, J. B. ALLISON, B. EICHEL, P. PERSON e G. R. ROWLEY, « J. Nutrition », 52, 565 (1954).
- [16] R. L. SHIRLEY, E. BEDRAK, A. C. WARNICK, J. F. HENTGES e G. K. DAVIS Jr. « J. Nutrition », 67, 159 (1959).
- [17] R. L. SHIRLEY e G. K. DAVIS, « J. Nutrition », 67, 635 (1959).
- [18] F. CACIOPPO, S. MACAIONE e R. BUZZANCA, « Boll. Soc. Biol. Sper. », 35, 467 (1959).
- [19] E. KUN e L. G. ABOOD, « Science », 109, 144 (1949).
- [20] K. A. ELLIOT e M. E. GREIG, « Biochem. J. », 32, 1407 (1938).
- [21] A. E. AXELROD, V. R. POTTER e C. A. ELVEHJEM, « J. Biol. Chem. », 142, 85 (1942).
- [22] W. C. SCHNEIDER e V. R. POTTER, « J. Biol. Chem. », 149, 217 (1943).
- [23] G. HEARN e W. W. R. WAINIO, « Am. J. Physiol. », 185, 348 (1956).
- [24] A. CAMBRIA, « Atti Soc. Peloritana Sc. fis. mat. nat. », 4, 35 (1958).

Mineralogia. — *La struttura della whewellite*^(*). Nota di GIOVANNI COCCO, presentata ^(**) dal Socio G. CAROBBI.

La whewellite è l'ossalato di calcio monoidrato: $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; cristallizza nel sistema monoclinico e trovasi in natura come minerale secondario di origine organica. È presente nelle cellule vegetali e, sotto forma di calcoli, nella urina umana. Recentemente è stata rinvenuta nelle croste che rivestono antichi monumenti calcarei da Cipriani e Franchi; questi Autori, partendo da un diffrattogramma hanno determinato le costanti della cella elementare [1]. Sino ad ora, oltre le caratteristiche cristallografiche e i parametri della cella elementare, non si conosceva altro sulla struttura di questo minerale. Mi sono proposto quindi di determinarne la struttura e confrontare i dati ottenuti con le costanti già note.

LA CELLA ELEMENTARE.

Sono stati eseguiti dei fotogrammi di Weissenberg e di Buerger su cristallini prelevati dal museo di mineralogia dell'Università di Firenze e provenienti dall'Alsazia. L'identificazione degli effetti di diffrazione e la misura delle intensità relative sono state fatte con il metodo visuale.

Dalle misure effettuate sui fotogrammi sono state calcolate le costanti reticolari che successivamente sono state affinate, usando i dati di un diffrattogramma, mediante il metodo dei minimi quadrati. I dati ottenuti sono i seguenti:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 6,24 \text{ \AA} & Z = 8 \\ b_0 = 14,58 & D = 2,23 \\ c_0 = 9,89 & D_x = 2,25 \\ \beta = 107^\circ & \end{array}$$

I valori risultano eguali a quelli precedentemente trovati da Cipriani e Franchi [1] salvo che per b_0 che nel nostro caso è doppio; gli Autori citati non avrebbero del resto potuto identificare sul diffrattogramma gli effetti di diffrazione a k dispari, che rendono ragione del valore doppio di b_0 , in quanto questi risultano generalmente deboli.

(*) Lavoro eseguito presso il Centro di Studi per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R. di Firenze per conto del Gruppo di ricerche per la cristallografia e strutturistica mineralogica. Dei risultati è stata fatta comunicazione il 13 settembre 1961 al XVIII Congresso della S.M.I. in Torino. Ringrazio il prof. Vasco Rossetti, direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Cagliari per avermi permesso di eseguire il presente lavoro a Firenze. Ringrazio inoltre il prof. Guido Carobbi per aver messo a mia disposizione i mezzi necessari.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

La cella elementare è infatti costituita da due pseudocelle, con periodi a_0 , $b_0/2$ e c_0 , le quali, salvo piccoli spostamenti nelle coordinate di atomi omologhi, sono, nelle grandi linee, eguali.

Gli effetti di diffrazione ubbidiscono alle seguenti condizioni:

$h k l$	nessuna condizione
$h 0 l$	con $l = 2n$
$0 k 0$	con $k = 2n$.

Da ciò risulta che il gruppo spaziale al quale appartiene la whewellite è:

$$P2_1/c = C_{2h}^5.$$

PROIEZIONI PATTERSON E POSIZIONE DEGLI ATOMI NELLA CELLA ELEMENTARE.

Le proiezioni Patterson per le diverse sezioni hanno le seguenti caratteristiche:

Proiezione normale a $[001]$ (fig. 1).

La presenza di massimi disposti, alcuni su una linea parallela a b con x eguale a zero, altri su linee parallele ad $a \sin \beta$ per valori di y eguali a 0, $1/4$, $1/2$, ecc., indica che con tutta probabilità nella struttura sono presenti due

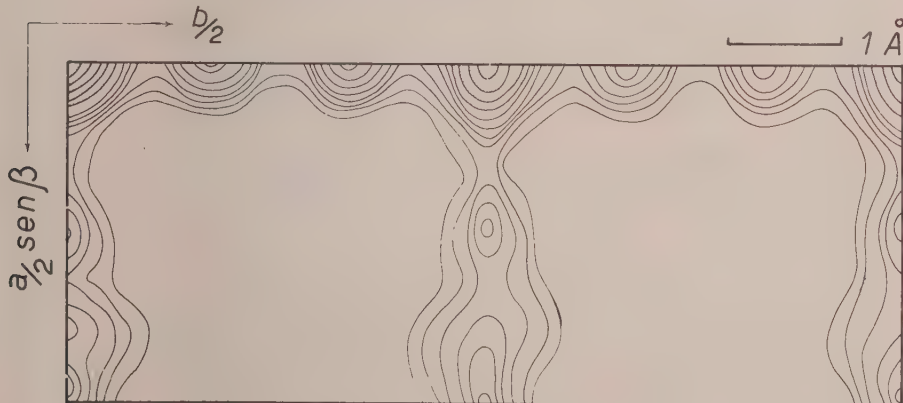


Fig. 1. — Proiezione Patterson normale a $[001]$.

serie di gruppi ossalici: una serie di gruppi disposti quasi perpendicolarmente a $[100]$ — ossia pressoché nel piano (100) — e l'altra serie disposta perpendicolarmente a $[010]$, ossia nel piano (010) .

Proiezione normale a $[100]$ (fig. 2).

La supposizione fatta con la precedente proiezione è facilmente confermata.

Infatti in questa proiezione si ricavano agevolmente le distanze vettoriali Ca—Ca e le distanze vettoriali fra il calcio ed uno dei gruppi ossalici, giacente nel piano (100). La disposizione del secondo gruppo ossalico della

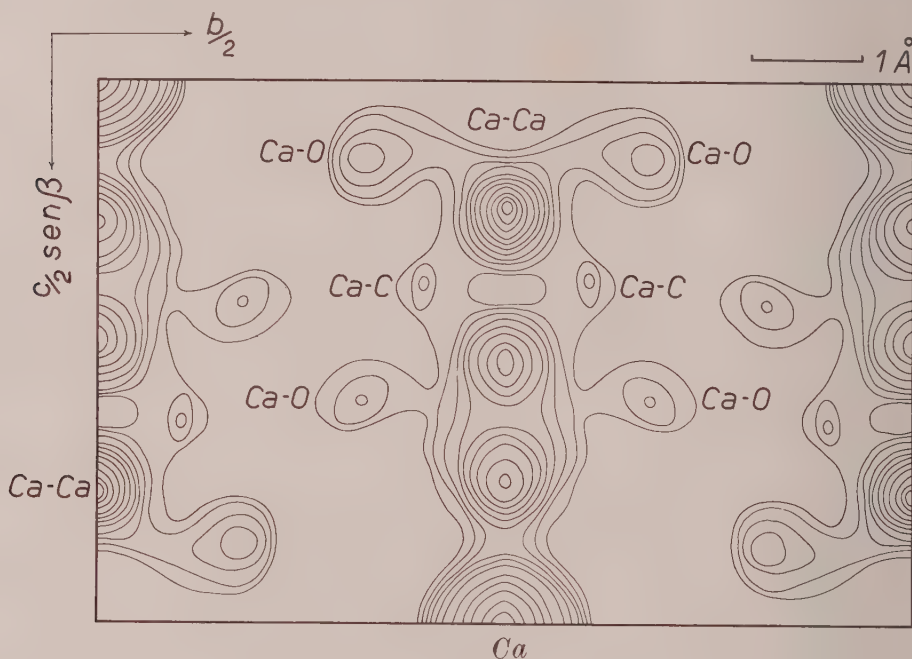


Fig. 2. - Proiezione Patterson normale a [100].

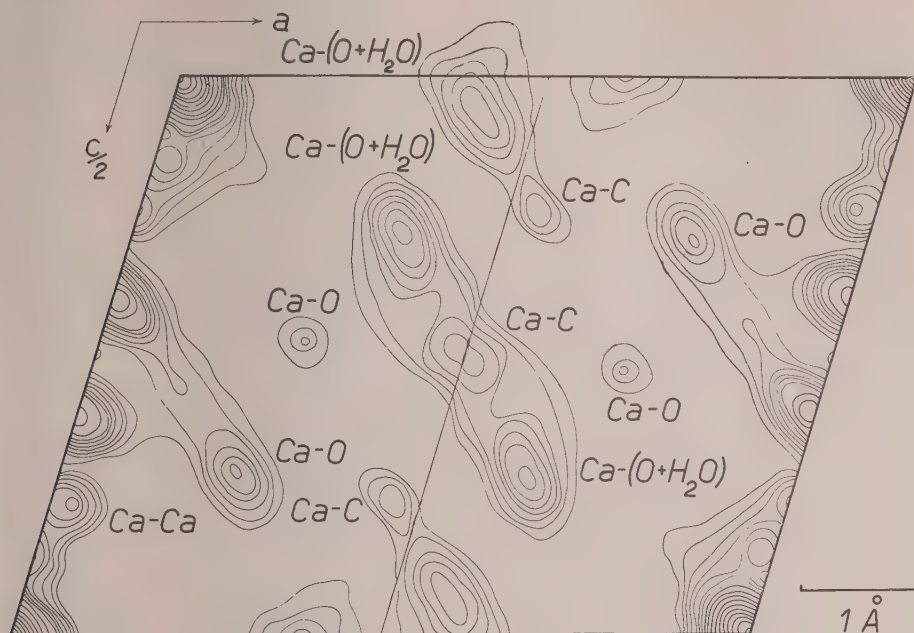
unità asimmetrica non è chiaramente determinabile, benché si possa confermare la sua giacitura nel piano (010).

Proiezione normale a [010] (fig. 3).

Confrontando la disposizione dei massimi delle due proiezioni precedenti con quelli di questa, oltre a confermare le considerazioni già fatte, si ricava la terza coordinata del calcio (x molto vicino a zero) e, attribuendo i massimi dispersi nel piano (010) a distanze vettoriali tra calcio e atomi del gruppo ossalico parallelo a questo stesso piano, si desume anche la disposizione degli atomi del gruppo stesso.

Combinando le osservazioni di cui sopra, e tenendo presente la simmetria del gruppo spaziale del minerale, si sono trasformate le coordinate Patterson in coordinate effettive. In questo modo si è potuto avere una idea generale della struttura, che in primo tempo, tuttavia, non rendeva conto della presenza degli effetti di diffrazione a k dispari. In altre parole dalle proiezioni Patterson si è ricavata la struttura « ideale » della pseudocella.

Per trovare la struttura della intera cella si è proceduto a diversi stadi di affinamento con sintesi di Fourier differenziali e con il metodo dei minimi

Fig. 3. — Proiezione Patterson normale a $[010]$.

quadrati. I primi spostamenti degli atomi sono stati effettuati postulando certe differenze nella loro posizione fra due pseudocelle contigue, come poteva arguirsi dallo slargamento di certi massimi nelle proiezioni Patterson e di densità elettronica della pseudocella « ideale ».

L'affinamento ha condotto attualmente alle coordinate degli atomi qui di seguito riportate.

Coordinate degli atomi indipendenti per unità asimmetrica in millesimi dei lati della cella.

	x	y	z		x	y	z
Ca_1	15	122	62	C_3	550	125	183
Ca_2	15	128	438	C_4	463	125	317
C_1	17	323	250	O_5	375	122	72
C_2	3	427	250	O_6	755	128	198
O_1	20	283	142	O_7	258	128	302
O_2	0	450	140	O_8	638	122	428
O_3	20	297	363	$\text{H}_2\text{O}-1$.	400	400	108
O_4	0	463	363	$\text{H}_2\text{O}-2$.	600	353	390

Il fattore R , allo stato attuale dell'affinamento, è compreso, per le diverse sezioni fra 0,16 e 0,24. La tabella di confronto fra i valori osservati e calcolati dei fattori di struttura sarà pubblicata non appena si sarà pervenuti a valori di R migliori.

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

Nella figura 5 è riportata la disposizione degli atomi in mezza cella; la direzione di proiezione è lievemente spostata dalla perpendicolare al piano. Il disegno corrisponde alla proiezione della densità elettronica nel piano normale a $[010]$ (fig. 4).

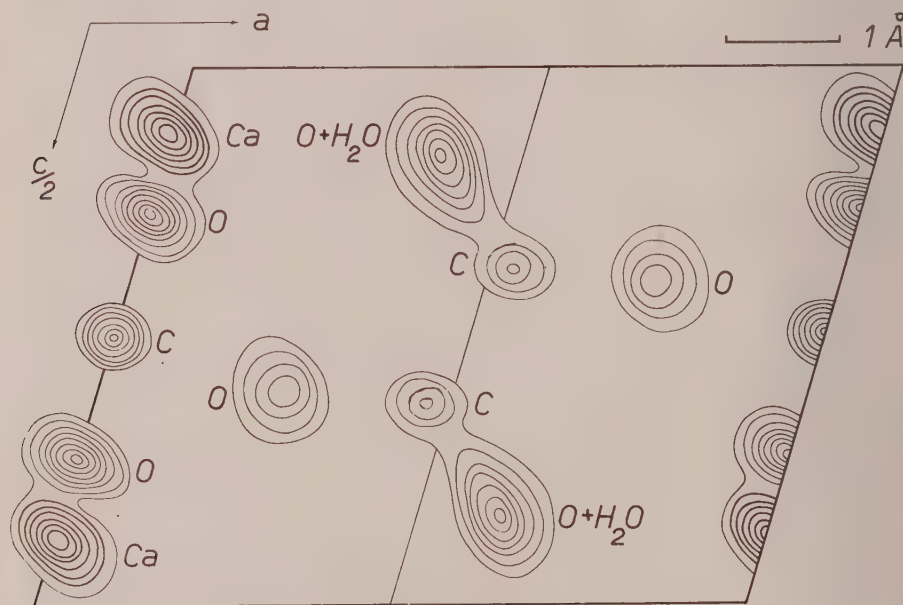


Fig. 4. - Proiezione della densità elettronica nel piano normale a $[010]$.

L'impalcatura essenziale della struttura è costituita dalla ripetizione di serie di gruppi ossalici così disposti:

1) due serie giacciono in un piano quasi corrispondente a (100) . Gli atomi di carbonio (C_1 , C_2) di uno stesso gruppo e di gruppi diversi sono quasi allineati e sovrapposti secondo y , così come gli ossigeni (O_1 , O_2 , O_3 , O_4).

Questi gruppi ossalici formano, legati dal calcio, come dei « nastri » allungantisi secondo y e giacenti quasi nel piano (100) .

2) due serie di gruppi ossalici giacciono, quasi esattamente sovrapposti, a $1/8$ e $5/8$ di b da una parte (c compreso fra 0 e $1/2$) e a $3/8$ e $7/8$ di b dall'altra (c compreso fra $1/2$ e 1) su piani paralleli a (010) .

Intercalati fra questi gruppi ossalici a $3/8$ e $7/8$ di b nel primo caso e a $1/8$ e $5/8$ di b nel secondo, stanno gli ossigeni dell'acqua. Questi gruppi ossalici formano come delle « pile » con gli strati paralleli a (010) e sovrapposti secondo b .

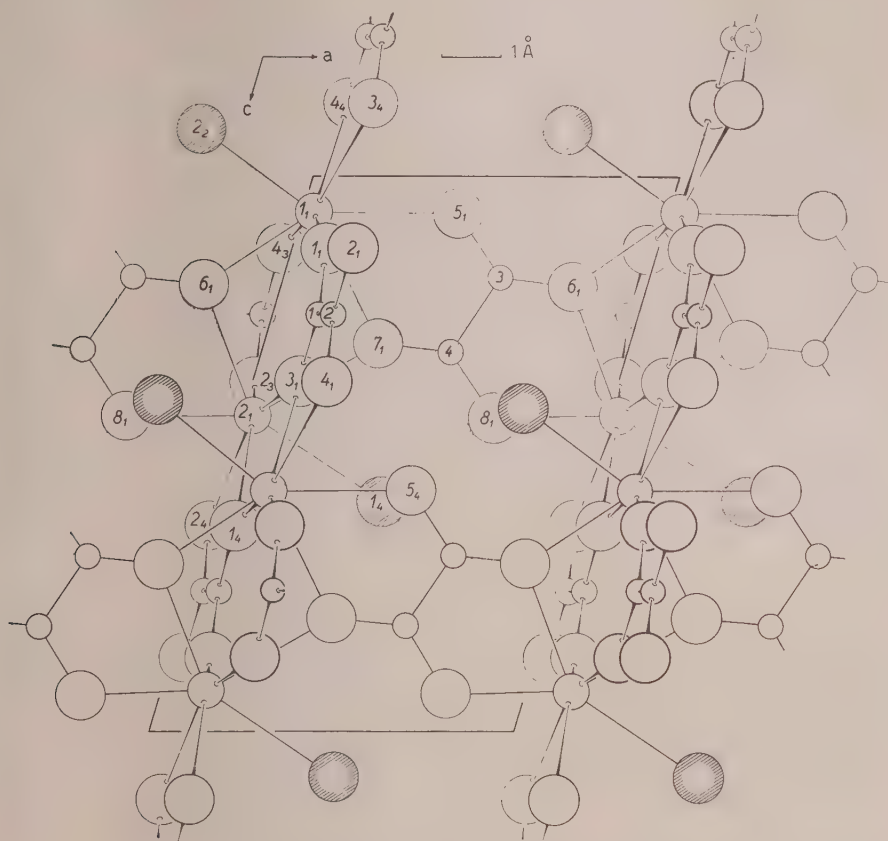


Fig. 5. - Proiezione della struttura della whewellite su un piano quasi normale a $[010]$.

I cerchi più grandi rappresentano atomi di ossigeno, quelli tratteggiati delle stesse dimensioni, di acqua; i medi di calcio ed i più piccoli di carbonio. Sono rappresentati soltanto gli atomi di mezza cella secondo b .

La coordinazione del calcio è cubica distorta. Esso (ad esempio 1_a in figura 5) coordina quattro ossigeni dei « nastri » quasi sul piano (100) e cioè: due di uno stesso gruppo ossalico (3_a e 4_a) e due di due gruppi ossalici diversi (1_b e 4_b). Lo stesso calcio coordina inoltre tre ossigeni dei gruppi ossalici giacenti su un piano parallelo a (010) e cioè: due ossigeni di uno stesso gruppo ossalico (5_b e 7_b) e uno di un altro gruppo (6_b). Il calcio coordina infine un ossigeno dell'acqua (2_a).

L'orientamento degli assi della cella che è stato considerato nella determinazione della struttura è diverso da quello della letteratura [2]. Poiché

il piano (100) è quello a massima densità reticolare, si è preferito assumere come c_0 la retta di intersezione tra questo piano e lo (010); questo c_0 ha occasionalmente quasi le stesse dimensioni (9,89 Å) della diagonale corta della faccia (010), diagonale assunta come asse z nell'orientazione morfologica.

Fatto l'opportuno cambiamento di coordinate, l'indice di rifrazione maggiore coincide con l'asse c . Nelle altre due direzioni normali le densità reticolari sono poco diverse tra loro così come gli indici di rifrazione. Il segno ottico positivo del minerale è quello che ci si aspetterebbe da una struttura del tipo di quella proposta.

Interessante notare il tipo di geminazione della whewellite. La letteratura [2] riporta come piano di geminazione ($\bar{1}01$) corrispondente a (100) nell'orientazione qui assunta. L'accostamento di due individui speculari rispetto al piano di cui sopra determina una disposizione di atomi di calcio secondo rette parallele a [100]; lo stesso accade per gli atomi di ossigeno e di carbonio dei gruppi ossalici a «nastro» e per la massima parte degli altri atomi di ossigeno. Nell'accostamento di due individui simmetrici rispetto al piano (100) si può ricavare una cella rombica, doppia rispetto a quella monoclinica, che si ripete nell'insieme del geminato. Secondo la notazione di Friedel [3] il geminato della whewellite è un geminato per pseudomeriedria reticolare con obliquità zero ed indice 2.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. CIPRIANI, L. FRANCHI, *Sulla presenza di whewellite fra le croste di alterazione dei monumenti romani*, « Boll. Soc. Geol. It. », 79, 555, (1958).
- [2] DANA'S, *System of Mineralogy*, vol. II, 1099 (1951).
- [3] G. FRIEDEL, *Leçons de cristallographie* (1926).

Geologia. — *Sulla tettonica delle Murge nord-occidentali.* Nota di BRUNO MARTINIS, presentata (*) dal Corrisp. A. DESIO.

La regione che forma oggetto della presente Nota comprende il settore delle Murge che si estende ad ovest di Bari, oltre una linea immaginaria congiungente la costa adriatica, circa 2 km ad est di Molfetta, al Monte Chiancaro presso la Valle del Fiume Bradano. Essa rientra nei fogli al 100.000 dell'I.G.M. n. 176 « Barletta », n. 177 « Bari », n. 188 « Gravina di Puglia » e n. 189 « Altamura ».

Le conoscenze che si hanno su questa regione sono molto incomplete; mentre la stratigrafia è stata più volte oggetto d'attenzione, soprattutto da parte di vecchi Autori, la tettonica è stata molto trascurata forse per mancanza di fenomeni vistosi tali da attrarre l'interesse del ricercatore.

Nelle carte geologiche al 100.000, pubblicate dal Servizio Geologico nel 1910 in base ai rilievi eseguiti negli anni 1891-1893 da M. Cassetti, V. Sabatini e C. Viola, gli elementi tettonici si limitano ad alcune pendenze del tutto insufficienti per dare un'idea adeguata sui caratteri strutturali della regione. A parte riferimenti del tutto generici fatti da qualche autore [2, 6], troviamo sull'argomento alcuni cenni in Sacco [8, 9] che considerò le Murge come una grande anticlinata subellittica costituita da 4 o 5 « linee di dolcissimo corrugamento » con pendenze variabili da 5° a 10° e che raramente raggiungono i 20°-30°, complicate talora da fratture.

Si tratta nell'insieme di notizie piuttosto scarse per cui ritengo utile esporre i risultati generali di una serie di escursioni, eseguite nella regione anche con elicottero, per conto dell'AGIP Mineraria ⁽¹⁾, le quali permettono di portare un contributo alla geologia delle Murge.

* * *

La serie affiorante nella regione in esame è costituita in prevalenza da calcari di colore chiaro, spesso subcristallini, più o meno compatti e ricchi di rudiste. Intercalati ai livelli calcarei si notano talora calcari dolomitici e dolomie che si fanno più frequenti verso la base della serie. Qui le dolomie sono saccaroidi e farinose, qualche volta bituminose ed in genere prive di resti fossili. Questi livelli calcareo-dolomitici rappresentano le assise più

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) Nel mentre ringrazio la Direzione dell'A.G.I.P. Mineraria per avere autorizzato la presente pubblicazione, ricordo che per conto di questa Società e della S.O.M.I.C.E.M. (Società Mineraria Centro Meridionale) sono stati eseguiti su tutte le Murge, sotto la guida dello scrivente, rilievi geologici, talora anche di notevole dettaglio, cui parteciparono i dott. L. Scarpa, A. Segnini, L. Zoja ed il perito min. L. Macii.

antiche affioranti nella regione, e precisamente nei dintorni di Andria, appartenenti al Cenomaniano e forse anche a termini più bassi del Cretacico.

I livelli sovrastanti la formazione calcareo-dolomitica sono invece riferiti al Turoniano ed al Senoniano. Tutto il Cretacico esposto nella regione raggiunge una potenza dell'ordine di 2.000 m, valore che si scosta nettamente dai 300-600 m citati in bibliografia [8].

Al margine sud-occidentale delle Murge, a sud della Murgetta di Spinazzola, è presente un lembo di calcari a grana minuta e sottilmente stratificati che giacciono, discordanti sui calcari a rudiste, al tetto di alcuni depositi bauxitici [5]; questi calcari possono essere riferiti all'Eocene, già segnalato da Lazzari [4] nella regione.

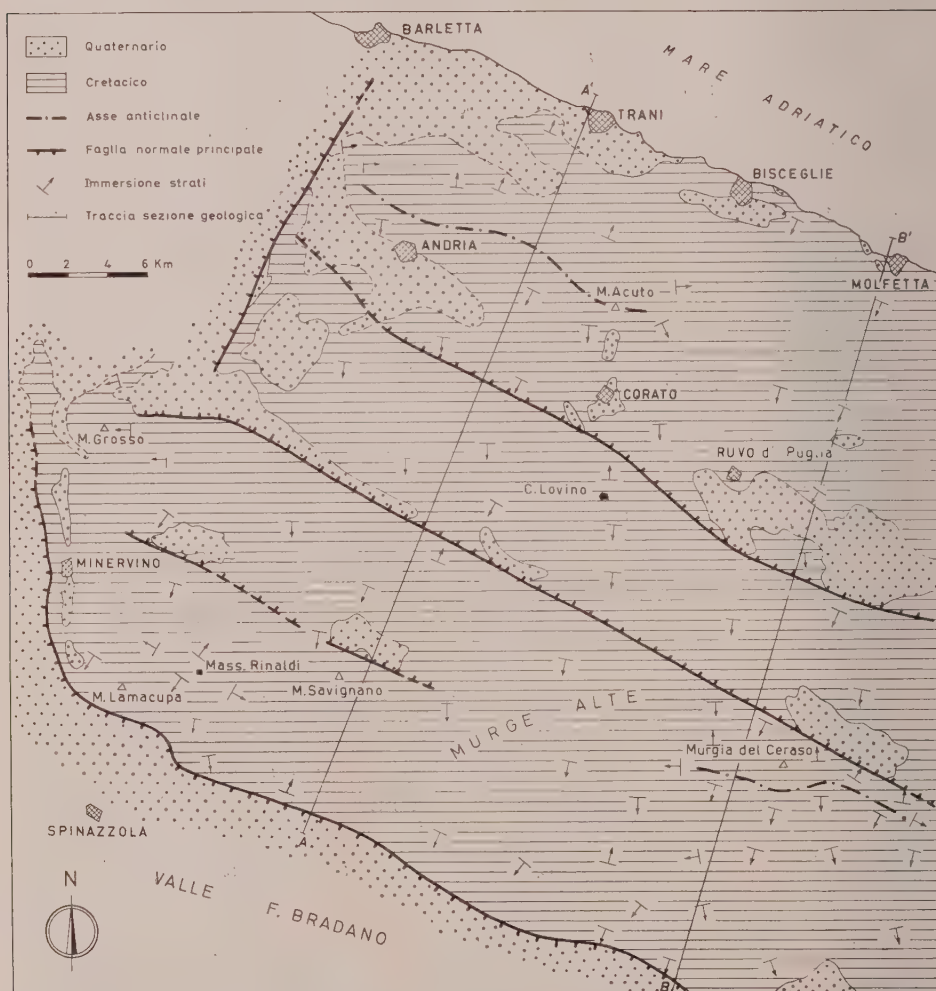


Fig. 1. - Carta tettonica delle Murge nord-occidentali (i dentini delle faglie indicano la zolla abbassata; il lembo riferito all'Eocene della Murgetta di Spinazzola non è segnato avendo dimensioni troppo piccole).

*
* * *

Passando all'esame delle caratteristiche tettoniche, rileviamo subito come nelle Murge i terreni mesozoici abbiano una immersione generale verso SSO, cioè verso la Valle del F. Bradano, con pendenze comprese tra 5° e 15° . Si tratta quindi di una estesa monoclinale limitata in genere da faglie distensive per cui le Murge assumono l'assetto strutturale di un *horst*, reso complicato dalla presenza di ulteriori fenomeni disgiuntivi ed anche plicativi che interrompono l'uniformità di questa monoclinale.

I fenomeni disgiuntivi sono di gran lunga predominanti; essi si sviluppano secondo due direttrici: la prima appenninica e quindi con orientamento ONO-ESE, la seconda, meno importante, normale alla precedente e quindi trasversale alle Murge. Non mancano infine rotture orientate diversamente le quali sono sempre però di entità modestissima e molto localizzate.

Il riconoscimento delle faglie sul terreno non sempre è agevole, soprattutto a causa dell'uniformità litologica della serie affiorante; l'elemento in genere più apprezzabile è il gradino morfologico cui la faglia dà luogo, gradino talora messo maggiormente in evidenza da fenomeni carsici. Un esame dettagliato lascia poi intravedere la presenza di altri elementi, come minuta fratturazione della roccia, superfici di scorrimento, anomalie di giacitura degli strati ecc. La determinazione del rigetto delle faglie è sempre difficile mancando livelli caratteristici di riferimento, sia litologici sia faunistici.

Le faglie marginali, nel settore in esame, si sviluppano sui fianchi SSO e NNO delle Murge; esse non sono invece visibili lungo il tratto adriatico, da Molfetta a Trani, dove i calcari degradano più o meno lentamente verso il mare oppure s'immergono, come presso Trani, sotto i sedimenti quaternari. In superficie si notano soltanto tracce di piccole rotture a carattere del tutto locale; è possibile invece che fratture più marcate siano presenti oltre la linea di costa.

FAGLIE A DIRETTRICE APPENNINICA.

La più importante di questo gruppo di faglie è quella che limita il blocco calcareo delle Murge verso SSO e che è stata denominata *faglia della Valle Bradanica*. Essa ha dato luogo ad una netta scarpata che inizia a settentrione di Minervino ed ha orientamento nord-sud fino all'altezza di M. Lamacupa, quindi assume un orientamento nettamente appenninico che mantiene poi in tutto il settore in esame.

I calcari affiorano lungo la scarpata in genere a franapoggio con pendenze talora inferiori a quelle osservate all'interno delle Murge; sono frequenti tuttavia variazioni non soltanto di pendenza, ma anche di giacitura degli strati che possono affiorare a reggipoggio come ad est di Spinazzola.

La faglia della Valle Bradanica, il cui rigetto può essere forte e comunque non inferiore ai 300 m, è accompagnata spesso da fratture secondarie, ben

visibili prima della grande scarpata, aventi lo stesso orientamento e con rigetto praticamente trascurabile, come presso Minervino. Talora invece le fratture secondarie assumono un ruolo più importante, in quanto determinano un abbassamento a gradinata dei calcari verso occidente.

Questo stile è stato confermato dai rilievi geofisici eseguiti dall'AGIP Mineraria nella valle del F. Bradano i quali mettono in evidenza, sotto la copertura quaternario-pliocenica, come i calcari continuino a scendere verso SSO mediante una serie di faglie distensive, parallele a quelle affioranti e particolarmente visibili nel settore meridionale della regione [3].

Anche all'interno delle Murge si rinvencono rotture a direttrice appenninica di cui due interessano longitudinalmente tutta l'area in esame. La

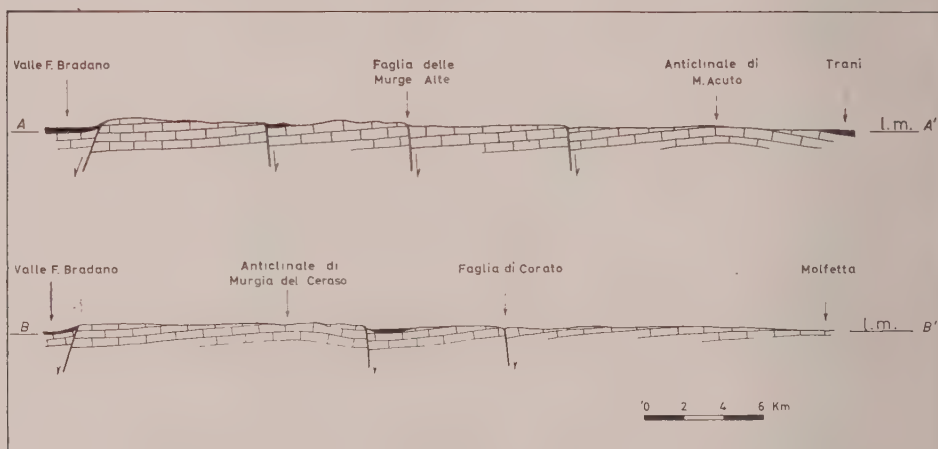


Fig. 2. - Sezioni geologiche attraverso le Murge nord-occidentali (a righe sono segnati i livelli cretaci, in nero i sedimenti quaternari).

più meridionale di queste, detta *faglia delle Murge Alte*, si segue da M. Grosso, a nord-ovest, fino all'altezza di Quasano, ad oriente di Murgia del Ceraso. Essa si trova al limite tra le Murge Alte e le Murge Basse e corre sul fianco meridionale di una leggera depressione, stretta ed allungata in direzione ONO-ESE, in cui si rinvencono lembi di depositi quaternari. I calcari affiorano con continuità lungo la scarpata di faglia e sono spesso intensamente fratturati.

Circa 8 km più a nord, si rinviene la seconda dislocazione, chiamata *faglia di Corato*, la quale presenta all'incirca le stesse caratteristiche della precedente. La zolla abbassata è visibile in modo particolare nel settore più orientale, a SE di Ruvo di Puglia, dove si ha un esteso lembo quaternario. Questo lembo occupa un'area leggermente depressa limitata a sud dalla faglia che ha dato luogo ad una scarpata, alta una decina di metri, in cui affiorano con continuità le testate dei calcari cretaci.

Oltre alle faglie descritte, sono presenti talora rotture di minore entità, come la *faglia di M. Savignano*, che si sviluppa sul fianco nord del monte omonimo e termina circa 4 km a NE di Minervino. Altre faglie molto modeste si hanno anche a SE di quest'ultima località; nei dintorni di Andria, inoltre, ed a SO di Trani è possibile che piccole faglie normali limitino i lembi quaternari che qui si sviluppano con orientamento ONO-ESE.

FAGLIE TRASVERSALI.

La più importante di queste faglie, detta *faglia di Barletta*, si rinviene al margine NO delle Murge dove limita gli affioramenti mesozoici verso la piana del F. Ofanto. Questa dislocazione, il cui rigetto non è calcolabile per mancanza di sicuri livelli di riferimento, è messa in evidenza dalle condizioni di giacitura dei terreni mezoici, che sono i più antichi affioranti nella regione. Essi, infatti, invece di immergersi verso la pianura dell'Ofanto, sotto ai depositi quaternari, pendono decisamente verso est e ENE. A conferma di questa faglia, inoltre, vi sono alcuni elementi acquisiti mediante i pozzi perforati nella zona dall'Ente Irrigazione Puglie.

Alla faglia di Barletta si associano probabilmente verso occidente altre rotture, orientate NNE-SSO; elementi al proposito sono emersi dai rilievi geofisici eseguiti in passato dall'AGIP Mineraria [3]. Ricordo infine che piccole faglie trasversali, d'importanza sempre modesta, si rinvennero anche all'interno delle Murge.

PIEGHE.

Ondulazioni debolissime e molto limitate interrompono talora la generale immersione delle assise mesozoiche verso SSO, come nei dintorni di Masseria Rinaldi o di Casa Lovino. In quest'ultimo caso, ad esempio, i calcari leggermente piegati sono visibili all'incrocio della strada della Rivoluzione — che unisce Bitonto a Castel del Monte, con quella di Gravina-Corato. Accanto però a questi deboli fenomeni plicativi, privi di particolare interesse, sono state da me rinvenute due anticlinali, a Murgia del Ceraso e presso M. Acuto, il cui rilievo di dettaglio è stato in seguito eseguito dai dott. L. Scarpa e L. Zoja.

La prima, *anticlinale di Murgia del Ceraso*, si sviluppa con più culminazioni secondarie immediatamente ad ovest della Stazione di Mellitto e fino alla Lama delle Curve per una lunghezza massima di circa 15 km. L'asse della piega, ad orientamento generale ONO-ESE, presenta nel settore centrale una deviazione verso nord. È molto probabile che questa deviazione sia dovuta a qualche faglia, orientata normalmente all'asse, di cui non è possibile precisare le caratteristiche. In corrispondenza della deviazione assiale si nota sul terreno soltanto una minuta fratturazione della roccia, specialmente ad est di Murgia del Ceraso.

La piega, costituita da calcari del Cretacico superiore, è asimmetrica, avendo il fianco meridionale più sviluppato e talora meno ripido di quello settentrionale. A sud del culmine, infatti, i calcari s'immergono con pendenze variabili da 5° a 15° , come alle estremità occidentale ed orientale della struttura, mentre sul fianco nord possono arrivare a 20° ed eccezionalmente a 30° . Quest'ultimo fianco è limitato inoltre, nel tratto più orientale, dalla faglia delle Murge Alte.

La seconda piega, detta *anticlinale di M. Acuto*, dal monte dove è stata riconosciuta la prima volta, si sviluppa a nord di Andria su una lunghezza massima di circa 17 km. L'asse di questa anticlinale, che presenta come la precedente più culminazioni secondarie, ha lo stesso orientamento generale ONO-ESE con deviazioni, dovute anche qui probabilmente a fratture orientate normalmente all'asse stesso e quindi parallele alla faglia di Bartetta la quale interrompe il fianco occidentale della piega. Su questo fianco, pertanto, i livelli mesozoici non s'immergono verso la piana del F. Ofanto, ma ad est e ENE. Il fianco opposto, invece, è regolare con pendenze variabili da 5° a 10° ; questi stessi valori si notano anche sui fianchi settentrionale e meridionale della struttura i quali appaiono simmetrici, con qualche debolissima ondulazione.

Nel nucleo dell'anticlinale affiorano i livelli stratigraficamente più bassi della regione in esame, rappresentati da calcari, calcari-dolomitici e dolomie appartenenti al Cenomaniano e forse anche a termini cretacici più antichi.

*
* * *

Prima di terminare questa Nota, rimane da fare un cenno sull'età dei fenomeni sopradescritti, in quanto le pieghe e le faglie sono il frutto di movimenti avvenuti nella regione in tempi e con caratteri diversi. Le anticlinali di Murgia del Ceraso e di M. Acuto hanno tratto origine dai piegamenti, che, seppure attenuati, hanno interessato le Murge a più riprese dalla fine del Cretacico al Terziario. Le faglie qui segnalate sono invece la conseguenza di successivi movimenti che hanno determinato una serie di rotture di distensione, attive certamente anche nel Quaternario quando un mare molto sottile invase alcune limitate aree delle Murge, maggiormente abbassate, come a sud di Ruvo di Puglia. Con ciò non intendo escludere la presenza di faglie più antiche e contemporanee ai piegamenti; alcune rotture trasversali rinvenute, ad esempio, a nord di Andria e presso M. Acuto, potrebbero essere di questo tipo; mancano però elementi chiari di giudizio.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. D'ERASMO, *Il mare pliocenico della Puglia*, «Mem. Geol. e Geogr. di G. Dainelli», vol. VI, pp. 47-138, 1 carta geol. al 500.000, 1 carta mov. vert. al 1.000.000, Firenze 1934.
- [2] R. FABIANI e A. G. SEGRE, *Schema strutturale della Regione Italiana*, «Contributi di Sc. Geol.» suppl. a «La Ricerca Scientifica», vol. II, pp. 7-23, Roma 1952.
- [3] D. JABOLI e A. ROGER, *Esquisse structurale de la Fosse Bradanique (Italie Meridionale)*, «Congr. Géol. International», section IX, fasc. 9, pp. 305-324, Alger 1954.
- [4] A. LAZZARI, *Sulla probabile presenza dell'Eocene nelle Murge Baresi*, «Boll. Soc. Natur. Napoli», vol. LXI, pp. 23-25, Napoli 1952.
- [5] B. MARTINIS, *Il giacimento di bauxite di Spinazzola (Bari)*, «Boll. Soc. Adriatica Sc. Natur.», vol. XLIX (1957-1958), pp. 50-55, Trieste 1958.
- [6] C. MIGLIORINI, *Short account of the geological conditions and of the oil prospection of a zone in southern Italy*, «Congr. Mondial du Pétrole», vol. I, pp. 587-591, Paris 1937.
- [7] C. MIGLIORINI, *Lo stato attuale della conoscenza del sottosuolo della fossa bradanica*, «Atti VII Conv. Naz. Metano e Petrolio», vol. I, pp. 183-188, Taormina 1952.
- [8] F. SACCO, *La Puglia. Schema geologico*, «Boll. Soc. Geol. Ital.», vol. XXX, fasc. 3, pp. 529-638, 1 carta geol. al 500.000, Roma 1911.
- [9] F. SACCO, *La geotettonica dell'Appennino Meridionale*, «Boll. Soc. Geol. Ital.», vol. XXXI, pp. 379-387, 1 carta geotett. al 1.000.000, Roma 1912.

Fisiologia. — *Azione della Tubocurarina su alcuni tipi di inibizione*^(*). Nota di DOMENICO SPINELLI, JOSEPH BOGEN e CARLO VITTORIO MORPURGO, presentata ^(**) dal Socio R. MARGARIA.

L'uso di agenti bloccanti permette di ottenere informazioni sul meccanismo chimico d'azione dei trasmettitori sinaptici nel midollo spinale; per esempio si sostiene che il trasmettitore chimico che pone in eccitamento le cellule di Renshaw è aceticolina perché l'eccitamento è bloccato da diidrobeta eritroidina, che è un curaro ternario. La somministrazione di fiso-stigmina, al contrario, aumenta la durata della scarica [1, 2]. La d. tubocurarina, è un curaro quaternario che, nel gatto, non passa la barriera ematoliquorale; quando sia iniettata endovena non ha perciò effetto alcuno sulla inibizione di Renshaw. L'applicazione locale a livello della cellula della d. tubocurarina per mezzo di micropipette ha condotto a risultati non univoci [8]: abbiamo perciò eseguito una serie di esperimenti nei quali la soluzione di d. tubocurarina era applicata sulla superficie del midollo per mezzo di piccoli batufoli di cotone: in seguito si ricopriva tutto il preparato con olio di paraffina caldo, e si attendeva circa mezz'ora per dar tempo al farmaco di diffondere nei tessuti limitrofi. In un altro tipo di esperimento la d. tubocurarina veniva iniettata subduralmente alla dose di 1-2 mg al momento della spinalizzazione, che veniva effettuata legando il midollo a T-8. Nel primo tipo di esperimento si rilevava la modificazione indotta dal farmaco *a)* sulla depressione posteccitatoria del riflesso monosinaptico; *b)* sulla curva dell'inibizione antidromica; *c)* sulla inibizione indiretta ottenuta per stimolazione continua di un nervo cutaneo (surale) e *d)* sull'inibizione ottenuta stimolando la formazione reticolare inibitoria. La depressione posteccitatoria del riflesso monosinaptico era analizzata dando due stimoli a diversi intervalli alla radice dorsale S_1 ; gli stimoli erano di intensità due volte sopra massimali per le fibre A_1 . La registrazione veniva eseguita dalla radice ventrale.

Ad intervalli tra i due stimoli di oltre 100 msec si osserva, come è stato già rilevato da Eccles [3, 4, 5] una profonda e prolungata depressione della seconda risposta che può durare fino a 20 sec. Tale depressione è stata attribuita a deplezione del trasmettitore chimico.

L'effetto della d. tubocurarina nella maggior parte dei casi è stato quello di:

a) provocare una completa sparizione della depressione della seconda risposta (fig. 1), tanto che si è reso possibile stimolare la radice sensitiva con frequenza fino a 400 sec senza che la risposta monosinaptica decresca di ampiezza (fig. 2);

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

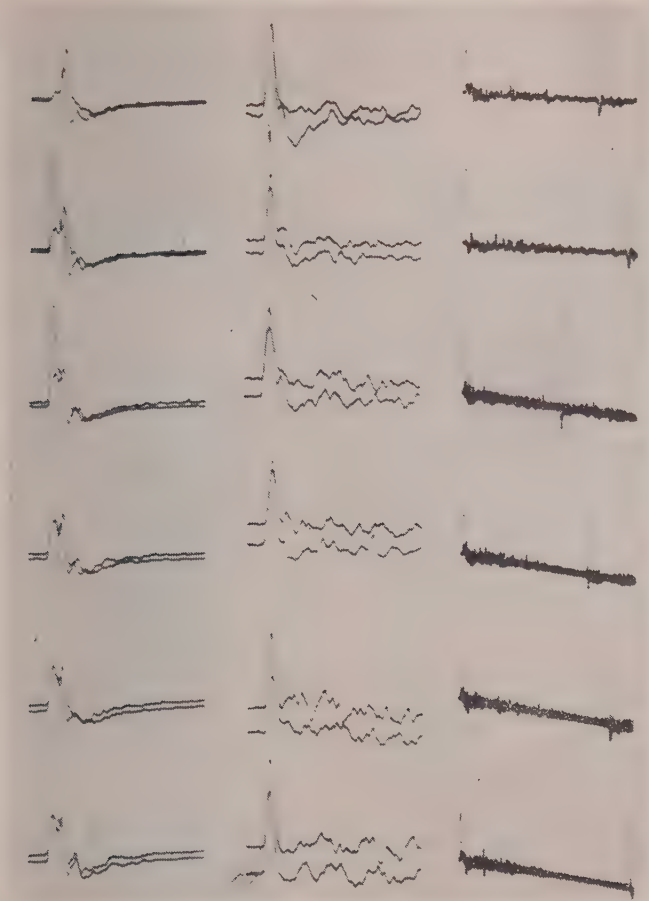


Fig. 1.

Nella prima colonna, dall'alto verso il basso, sono visibili le risposte monosinaptiche ottenute stimolando S_1 dorsale con stimoli ad intervalli di 150, 200, 250, 300, 350 e 400 msec. Nella seconda colonna gli intervalli sono gli stessi ma si nota che a seguito dell'azione della d. tubocurarina non vi è più depressione della seconda risposta riflessa. Nella terza colonna gli stimoli sono dati agli stessi intervalli di tempo, ma la registrazione è stata eseguita sullo stesso asse dei tempi.

b) l'inibizione antidromica, ottenuta stimolando prima la radice ventrale S_1 e stimolando poi ad intervalli definiti la S_1 dorsale, e registrando i potenziali da S_1 ventrale, scompare del tutto dopo l'applicazione locale della d. tubocurarina;

c) l'inibizione indiretta, analizzata applicando uno stimolo condizionante duraturo al nervo surale e, ad intervalli di tempo vari dall'inizio di esso, un impulso rettangolare alla radice dorsale di S_1 e registrando dal gastrocnemio, era completamente abolita sotto l'azione della d. tubocurarina;

d) la inibizione della formazione reticolare era prodotta stimolando la formazione reticolare con elettrodi concentrici piazzati per mezzo di uno strumento stereotassico Horsley Clark. Questo tipo di inibizione è anche completamente bloccato dalla d. tubocurarina (fig. 3).

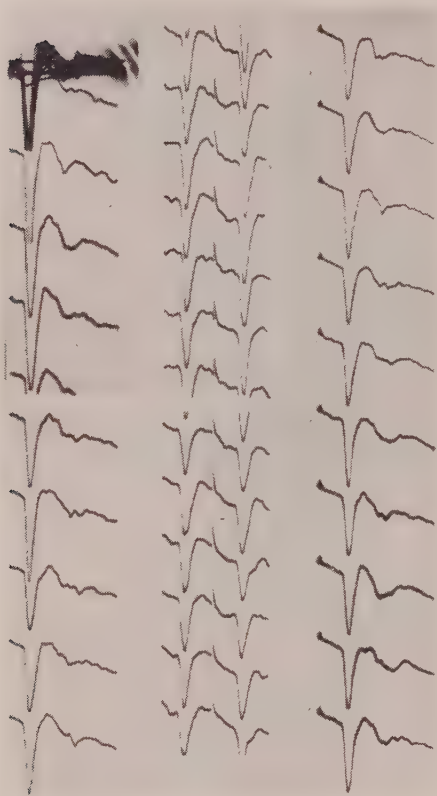


Fig. 2. - Risposte monosinaptiche ottenute durante l'azione della d. tubocurarina.

Nella prima colonna la frequenza di stimolazione è di 100/sec. Nella seconda colonna di 200/sec. Nella terza colonna un altro esperimento a 100/sec.

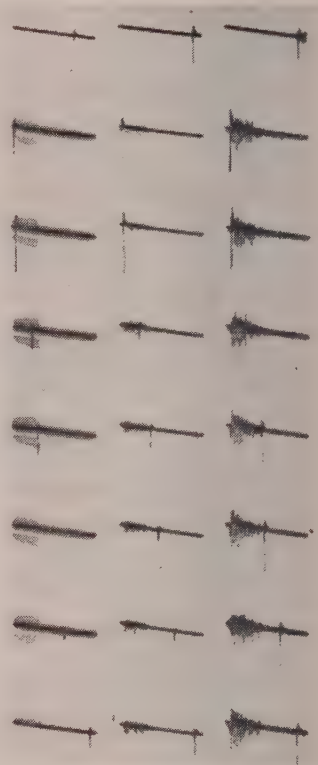


Fig. 3.

Dall'alto verso il basso. Nella prima colonna riflesso monosinaptico a vari intervalli da un breve treno di stimoli della frequenza di 150/sec. applicati alla formazione reticolare inibitoria. Nella seconda colonna 5 min. dopo l'applicazione della d. tubocurarina. Nella terza colonna 20 min. dopo l'applicazione di d. tubocurarina. Asse dei tempi: 400 msec.

L'effetto indicato in b) di annullamento della inibizione di Renshaw da parte della d. tubocurarina è facilmente spiegabile poiché le sinapsi sulle cellule di Renshaw sono mediate dall'acetilcolina, come è stato rilevato da Eccles e coll. [1, 2]. La scomparsa della depressione posteccitatoria, dell'inibizione indiretta e dell'inibizione esercitata dalla formazione reticolare è invece di più difficile interpretazione. La depressione posteccitatoria era stata interpretata come l'espressione di una deplezione del trasmettitore chimico a livello sinaptico [3, 4]; ma se questa ipotesi fosse valida, sarebbe

molto arduo immaginare come la d. tubocurarina possa circonvolvere la deplezione del trasmettitore chimico nei terminali sinaptici. Ci pare più ragionevole supporre che la depressione posteccitatoria non sia dovuta ad esaurimento del trasmettitore chimico a livello della sinapsi, ma ad un'inibizione attiva del terminale presinaptico. L'azione della d. tubocurarina potrebbe allora consistere in una rimozione di questa inibizione, o alternativamente nell'attivazione di circuiti facilitatori di lungo percorso. La prima spiegazione è la più semplice e ci pare la più probabile, anche in considerazione del fatto precedentemente osservato [6, 7] che la distruzione selettiva degli interneuroni nel midollo spinale abolisce la depressione posteccitatoria; anche in questo caso infatti le modalità con cui si giunge alla deplezione del trasmettitore chimico a livello del motoneurone non dovrebbero essere modificate e la depressione posteccitatoria dovrebbe tuttora essere presente.

Sulla base analogica degli esperimenti di Eccles [7] che dimostrano che la stricnina blocca il trasmettitore chimico inibitore liberato dai terminali delle cellule del secondo tipo del Golgi a livello dei motoneuroni, si può supporre che la d. tubocurarina blocchi tutte le sinapsi eccitatorie a livello degli interneuroni inibitori responsabili sia dell'inibizione post- che di quella presinaptica.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. C. ECCLES, P. FATT and K. KOKETSU, *Cholinergic and inhibitory synapses in a pathway from motor-axon collaterals to motoneurons*, « J. Physiol. », 126, 524-62 (1954).
- [2] J. C. ECCLES, R. M. ECCLES and P. FATT, *Pharmacological investigations on a central synapse operated by acetylcholine*, « J. Physiol. », 131, 154-69 (1956).
- [3] J. C. ECCLES and W. RALL, *Repetitive monosynaptic activation of motoneurons*, « Proc. Roy. Soc. », B 138, 475-98 (1951 a).
- [4] J. C. ECCLES and W. RALL, *Effects induced in a monosynaptic reflex path by its activation*, « J. Neurophysiol. », 14, 353-76 (1951 b).
- [5] D. P. C. LLOYD, *Monosynaptic reflex response as a function of frequency*, « Abstr. XX Int. Physiol. Congr. », 579-80 (1956).
- [6] A. VAN HANEVELD and D. SPINELLI, *Reflexes in spinal cords which have recovered from asphyxiation*, « Fed. Proc. », vol. 19, No. 1, Pt. I (1960).
- [7] D. SPINELLI, *Spinal Inhibition as a mechanism for the Processing of incoming information*, « Cerebral Systems and Computer Logic Conference », 44-45 (1960).

Fisiologia. — *Accelerazione e spostamenti del tronco nella marcia a varie velocità* (*). Nota di GIOVANNI CAVAGNA e FRANCESCO SAIBENE, presentata (**) dal Socio R. MARGARIA.

Per valutare il lavoro meccanico compiuto nella marcia è necessario determinare gli spostamenti del centro di gravità del corpo, e le forze che gli sono applicate. Gli spostamenti del c.d.g. del corpo si possono considerare come la somma algebrica a) degli spostamenti del tronco rispetto all'ambiente e b) degli spostamenti del c.d.g. « nel » corpo in seguito alle modificazioni dei rapporti reciproci dei vari segmenti corporei.

Nella presente Nota sono illustrati i risultati della determinazione degli spostamenti a) del tronco durante la marcia in piano a velocità variabili da 1,5 a 9 Km/h.

Gli esperimenti sono stati condotti su 6 soggetti maschi, sani di età compresa tra i 21 ed i 27 anni. La marcia era eseguita in un corridoio dell'Istituto con pavimento di piastrelle: la velocità media di marcia era determinata per mezzo di due traguardi elettrici posti a 10 m di distanza l'uno dall'altro sul percorso del soggetto. Un triplo accelerometro [1], orientato nelle tre direzioni dello spazio, veniva fissato fermamente alla schiena del soggetto all'altezza del segmento lombo-sacrale della colonna.

Per integrazione grafica del tracciato accelerometrico ottenuto, si ottiene il grafico della velocità in funzione del tempo, e questo, integrato a sua volta, permette di giungere alle curve degli spostamenti del corpo del soggetto nelle tre direzioni. I valori di spostamento così calcolati rappresentano le effettive oscillazioni del tronco del soggetto soltanto nelle direzioni verticale e laterale; per quello che riguarda invece gli spostamenti nella direzione A-P questi indicano soltanto la differenza rispetto alla posizione di un corpo che si sposti a velocità uniforme uguale al valore di velocità media della marcia. I valori degli spostamenti nella direzione anteroposteriore, calcolati dal tracciato accelerometrico, sono quindi uguali a quelli che compirebbe il corpo del soggetto rispetto all'ambiente se questi camminasse su un tappeto trasportatore che scorra a velocità costante. Gli effettivi spostamenti del corpo nella direzione A-P saranno perciò dati dalla somma algebrica del dato ottenuto per doppia integrazione del tracciato accelerometrico con quello calcolato dalla velocità media del soggetto.

In una serie di esperimenti, contemporaneamente ai rilievi accelerometrici, vennero eseguiti rilievi cinematografici con una macchina da presa da 35 mm posta con l'asse ottico perpendicolare alla direzione della marcia.

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

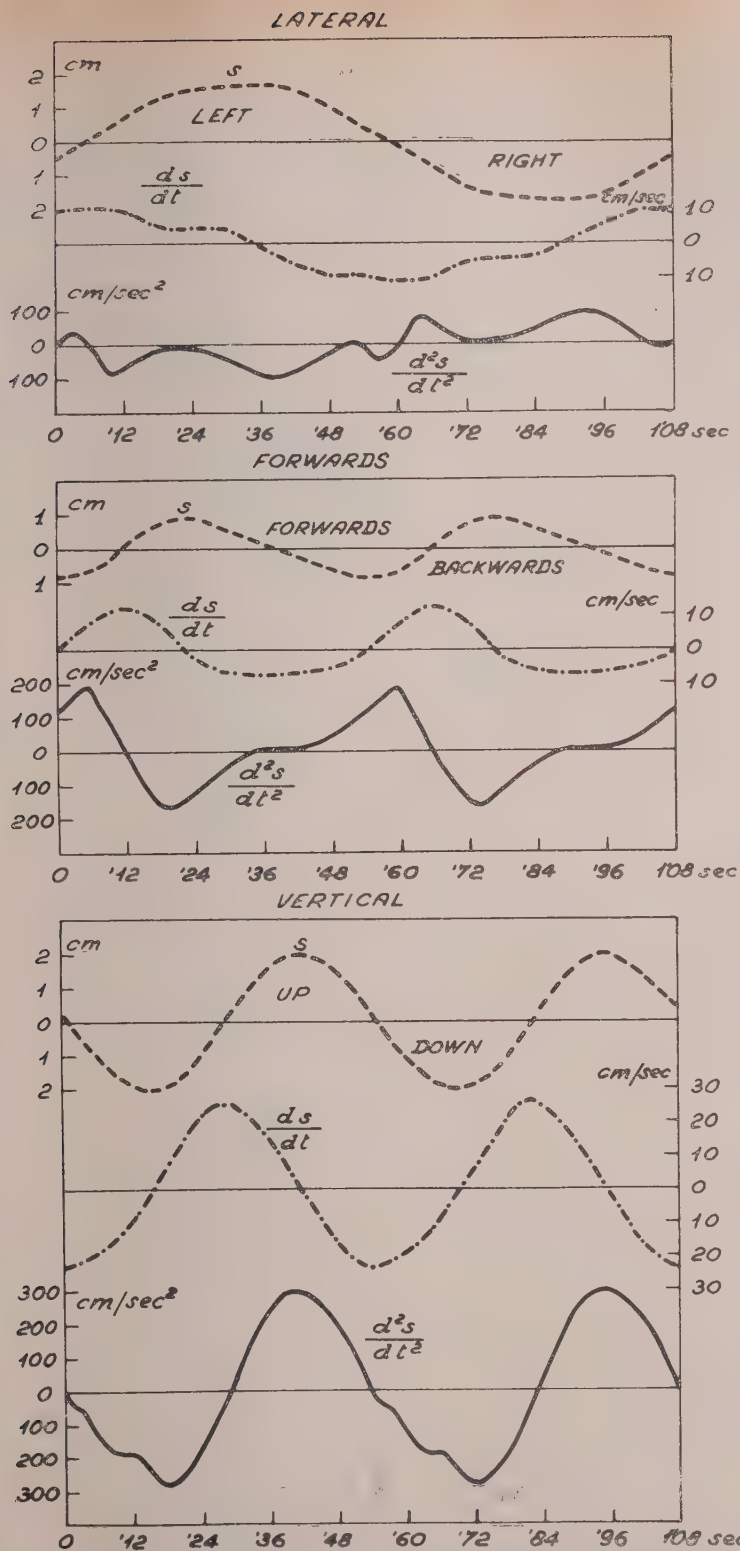


Fig. 1. - Tracciati accelerometrici (linea continua) ottenuti nelle direzioni verticale, antero-posteriore e laterale durante la marcia a 6,9 Km/h.

Il grafico in tratto e punto esprime la velocità, quello in tratteggio gli spostamenti del corpo, ottenuti integrando graficamente una volta, rispettivamente due volte il tracciato accelerometrico.

L'escursione verticale compiuta dal soggetto ad ogni passo, misurata cinematicamente, differiva di non più dell'8 % da quella calcolata per mezzo di una doppia integrazione grafica del tracciato accelerometrico rilevato nella direzione verticale.

Nella fig. 1 sono riprodotti tre tracciati accelerometrici ottenuti sperimentalmente e le curve corrispondenti della velocità e degli spostamenti calcolate per integrazione grafica. Gli spostamenti nelle tre direzioni sono indicati in funzione della velocità di marcia nella fig. 2.

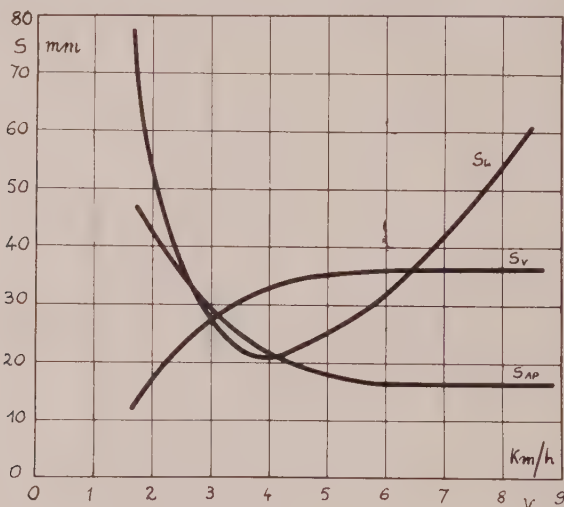


Fig. 2. - Ampiezza massima delle oscillazioni compiute dal corpo del soggetto nella direzione verticale (S_V), anteroposteriore (S_{AP}) e laterale (S_L) in funzione della velocità di marcia.

Le oscillazioni nelle direzioni A-P e V sono complete ogni passo, quelle nella direzione L ogni due passi.

L'ampiezza delle oscillazioni compiute dal tronco ad ogni passo nella direzione verticale aumenta con l'aumentare della velocità fino a raggiungere un valore asintotico di 35 mm circa alla velocità di 4-5 Km/h. Le oscillazioni nella direzione anteroposteriore presentano invece un andamento opposto: di notevole entità nella marcia a bassa velocità, decrescono aumentando la velocità di marcia, fino a raggiungere un valore di 17 mm circa, che si mantiene costante a velocità superiori a 4-5 Km/h. Gli spostamenti del tronco in direzione laterale hanno un valore elevato a velocità molto basse o molto alte, e raggiungono un minimo ad una velocità di circa 3-4 Km/h; si noti che questo è il valore di velocità al quale è minimo il consumo di ossigeno per Km percorso [2], e cioè è massimo il rendimento meccanico della marcia.

A questo stesso valore di velocità il valore assoluto di ampiezza delle oscillazioni del tronco è sensibilmente lo stesso nelle tre direzioni (fig. 2). Se cioè il soggetto marciasse su un tappeto trasportatore a tale velocità, il tronco descriverebbe ad ogni passo una traiettoria, che proiettata nei tre piani sagittale, frontale ed orizzontale, assume la forma di una circonferenza. Sul piano sagittale, tale traiettoria a velocità di marcia inferiore assume la forma di un'ellisse ad asse maggiore orizzontale, a velocità superiore invece ha la forma di un'ellisse con l'asse maggiore verticale.

È possibile che la traiettoria circolare del tronco che si osserva alla velocità di marcia più economica giustifichi il maggior rendimento meccanico rilevabile in queste condizioni di lavoro.

Se si tiene conto della velocità media di marcia, costante, la traiettoria del corpo nello spazio descriverà invece una cicloide.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. CAVAGNA, F. SAIBENE and R. MARGARIA, « J. Appl. Physiol. », 16, 191 (1961).
- [2] R. MARGARIA, « Mem. Reale Accad. Naz. Lincei », Classe Sci. fis., mat. e nat., 6, 7 (1939).

Biologia marina. — *Sulla zoocenosi Lentidium delle acque peciloaline del Mediterraneo.* Nota di ARISTOCLE VATOVA, presentata (*) dal Socio A. GHIGI.

Lungo la costa occidentale bassa e sabbionosa dell'Alto Adriatico tra Comacchio e Punta Sdobbia, per lo più alle foci dei fiumi, dunque in acque a salinità variabile o peciloaline, si incontra una zoocenosi, che può venir considerata come a sé stante o tutt'al più come una facies locale della zoocenosi *Chione gallina* dei fondi sabbiosi litoranei dell'Adriatico.

Si estende per lo più su fondi morbidi sabbioso-melmosi o melmosi, di rado sabbiosi, a profondità di 2-6 m. È caratterizzata da gran numero di esemplari di *Lentidium* (*Corbula*) *mediterraneum* O. G. Costa (in media 75.520 es./m²), cui si associano *Owenia fusiformis* D. Ch. (44 es./m²), *Nephtys Hombergi* Aud. Edw. (13 es./m²), *Upogebia litoralis* Risso (4 es./m²), *Diogenes pugilator* Roux (2 es./m²) e *Cyathura carinata* Kröy. (17 es./m²).

Nell'Alto Adriatico la zoocenosi è stata finora rinvenuta presso le foci della Brenta, dove il *Lentidium* incontra in quantità enormi (43.020 ad. e 55.070 juv./m²). Singoli esemplari si possono raccogliere anche a 7 Km al largo su fondi melmoso-sabbionosi duri a profondità di 17-21 m, dove la loro densità media è molto ridotta (232 es./m²), ossia in zone, che rientrano nel dominio della zoocenosi *Turritella*, molto estesa nel Mediterraneo.

La zoocenosi risale per qualche Km il fiume Brenta, ove si espande su fondi melmosi e sabbiosi a profondità di 4-6 m, frammischendosi alla zoocenosi *Scrobicularia*, propria delle acque salmastre, già descritta per la Laguna veneta. Quivi al *Lentidium*, che s'incontra in gran numero (55.330 ad. e 69.640 juv./m²), si associano *Scrobicularia piperata* L. (592 es./m²), qualche *Cardium Lamarcki* Reeve (8 es./m²), *Nephtys Hombergi* Aud. Edw. (2 es./m²), *Upogebia litoralis* Risso (4 es./m²) e qualche *Chironomus* sp.

Alle foci del Tagliamento risulterebbe invece frammista alla zoocenosi *Cardium*, comune nelle lagune e nelle valli salse da pesca dell'Alto Adriatico, poiché il *Cardium Lamarcki* Reeve sopporta notevoli variazioni di salinità, ed alla zoocenosi *Chione gallina*. Al *Lentidium* (4.360 es./m²) si associano: *Cardium Lamarcki* Reeve (470 es./m²), *Chione gallina* L. (83 es./m²), *Bittium reticulatum* Da Costa (190 es./m²), qualche es. di *Tapes aureus* Gm. e di *Scrobicularia piperata* L.; non mancano *Nephtys Hombergi* Aud. Edw. (7 es./m²), *Upogebia litoralis* Risso (13 es./m²) e *Cyathura carinata* Kröy. (3 es./m²). Durante le nostre crociere alle foci dei fiumi veneti, è stato accertato che le acque marine risalgono anche per vari chilometri gli estuari dei fiumi, insinuandosi sotto gli strati d'acqua dolce meno densa, che scorrono verso il mare, e quindi sul fondo possono insediarsi specie d'acqua salmastra; perciò la presenza di

(*) Nella seduta dell'11 febbraio 1961.

zoocenosi proprie delle lagune e delle zone litoranee, come *Scrobicularia*, *Cardium* e *Chione*.

La zoocenosi *Lentidium* mancherebbe invece alle foci dell'Adige, Sile, Piave e Livenza con acque a carattere omotermico.

Presso Punta Sdobba (foci dell'Isonzo) il *Lentidium* (3000 ad. e 83.000 juv./m²) si associa a numerosi esemplari di *Owenia fusiformis* D. Ch. (380 es./m²), *Nephtys Hombergi* Aud. Edw. (70 es./m²), a qc. *Planaria*, a *Peyraudautia intricata* Don., *Cyclonassa neritoea* L. e *Pectinaria Koreni* Mlgr. (con 10 es./m² ciascuna), a Gammaridi, a *Labidoplax digitata* Mont. (10 es./m²) ecc.

La zoocenosi *Lentidium* si incontra (sec. Giordani-Soika, 1950) nella zona intercotidale a sud della foce del Po della Pila (con 21.530 es./m²) e presso Comacchio (con 11.140 es./m²).

Il peso della sostanza organica a fresco è in VIII-IX di 670,5 gr/m² (media di 13 Saggi da 0,10 m²) e togliendo il peso delle specie estranee, come *Scrobicularia*, *Cardium* e *Chione*, di 410,3 gr/m², che tuttavia risulta elevato, considerando la piccola mole del *Lentidium* (circa 5 mm). Per confronto nella Laguna veneta si avrebbe per le zoocenosi canalicole un peso di 148,9 gr/m², per quelle paludicole di 361,2 gr/m² e per l'Adriatico di 103,7 gr/m². Il peso della zoocenosi *Lentidium* è superiore a quello di altre zoocenosi affini, come *Chione gallina* lagunare (111,03 gr/m²) e prelagunare (356,4 gr/m²), *Cardium* (130,0 gr/m²) e *Scrobicularia* (219,6 gr/m²), ma inferiore a quello di *Tapes ± epifauna* (693,2 gr/m²), zoocenosi lagunare delle zone più vicine al mare aperto.

La zoocenosi *Lentidium*, e ciò confermerebbe la sua validità, s'incontra anche lungo la sabbionosa costa occidentale del Mar Nero tra Varna e il poderoso delta danubiano. Difatti il Caspers (1951) trovò il *Lentidium* presso Varna su fondi sabbiosi, duri a 3-10 m di profondità. Il massimo numero di esemplari di *Lentidium* si avrebbe qui nei mesi estivi con 16.125 es./m², il minimo d'inverno, con 1780 es./m² (media 9980 es./m²). Vi si associano: *Divaricella divaricata* L., *Angulus exiguus* Poli, *Abra ovata* Wood., *Cardium exiguum* Gm., *Pecten glaber* L., *Cyclonassa neritoea* L., *Neritoides tridentata* South., *Nephtys* sp. e *Diogenes pugilator* Roux.

Il Borcea (1931) trovò il *Lentidium* (*Cobulomya maeotica* Mil.) tra Caliacra e il delta danubiano su fondi sabbiosi a profondità di 2-12 m sino a 5 Km al largo dalla costa e precisamente presso Caliacra, Mangalia, Agigea (quivi in numero enorme) Mamaia (quivi le valve dei *Lentidium* sono ricoperte da *Balanus improvisus* Darw.); presso il lago Taşanul a Capo Midia (in quantità enorme), al largo del Lago di Siuve presso Portitza, a San Giorgio presso Sulina (abbondantissimo verso il largo), nel Sulina e Vâlkov, rami del delta danubiano. Non penetra però nelle lagune, pur sopportando notevoli variazioni di salinità.

È accompagnato da *Venus gallina* L., *Tapes lineatus* Mil., *Loripes lacteus* L., *Tellina donacina* L., *Angulus exiguus* Poli, *Donax julianae* Andr., *D. venustus* Poli, *Macra subtruncata* Sow., *Pitar rudis* Poli, *Cardium edule* L., *Cyclonassa neritoea* L., *Nassa reticulata* L., *Diogenes pugilator* Roux, ecc.

COMMEMORAZIONI

Commemorazione del Socio Gilberto Rossi

tenuta (*) dal Corrisp. IGINO SPADOLINI.

Il 20 marzo del 1960 è deceduto in Firenze a ottantatre anni di età il prof. Gilberto Rossi emerito di Fisiologia Umana nella Università di Firenze. Egli era nato il 7 gennaio dell'anno 1877.

La fulminea notizia della sua dipartita lasciò i suoi discepoli e amici in preda ad un profondo e doloroso smarrimento; qualche giorno prima era stato visto, come al solito, a discutere con amici letterati ed artisti appartati in un angolo di una vecchia libreria fiorentina nel centro della sua Firenze dalla quale non aveva mai voluto distaccarsi.

Un improvviso collasso cardiaco nel decorso di una lieve affezione febbrile ne troncò la preziosa esistenza, perché ancora in possesso di tutte le sue energie intellettuali, ammirato sempre per la sua cultura, per la sua versatilità, per i suoi giudizi critici pronti e precisi.

La sua scomparsa è stata dolorosamente sentita da quanti conoscevano il suo sapere e la sua bontà. La Fisiologia italiana perde con Lui uno dei suoi rappresentanti più stimati, uno scienziato di notorietà internazionale che ha recato, durante trenta anni di attività, contributi considerevoli alla Fisiologia sperimentale. Egli ha infatti lasciato indelebilmente legato il suo nome ad una scoperta di fondamentale importanza nel campo del sistema nervoso centrale.

*
* *

Gilberto Rossi nacque a Città di Castello e ben presto lasciò la sua città natale per recarsi in Toscana, a Firenze ove compì gli studi classici. Affascinato dalle scienze biologiche si iscrisse nel 1895 alla Facoltà di Medicina della Università fiorentina, allora Istituto di Studi Superiori, ben noto in Italia per gli insigni Maestri che ivi avevano Cattedra. Ma Egli non ebbe mai la vocazione per l'esercizio pratico della professione. Fu, infatti, accolto come allievo interno nell'Istituto di Anatomia Umana normale diretto da Giulio Chiarugi, ove già prima della laurea aveva condotto a termine indagini che lo misero subito in evidenza come ottimo ricercatore.

Conseguita la laurea, venne invitato da Giulio Fano, Direttore dell'Istituto di Fisiologia in Firenze, ad assumere il posto di Aiuto che Egli tenne

(*) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

ininterrottamente fino al 1912. Nell'anno 1906, conseguita la Libera Docenza in Fisiologia sperimentale, venne incaricato dalla Facoltà di Scienze dell'insegnamento della Fisiologia generale che impartì fino al 1913. In questo anno gli fu affidato l'incarico della Fisiologia Umana nell'Università di Perugia, ma ritornò ben presto in Firenze chiamato dalla Facoltà di Scienze ad assumere l'incarico della Cattedra, allora istituita, di Chimica biologica.

Entrata l'Italia in guerra nel primo conflitto mondiale, il Rossi vi partecipò in prima linea col grado di Capitano medico e si guadagnò per il suo comportamento durante la ritirata di Caporetto la medaglia di bronzo al valore militare e la croce al merito di guerra con due campagne. Nel 1918, resasi vacante la Cattedra di Fisiologia Umana per il trasferimento a Roma del suo Maestro Giulio Fano, venne invitato ad assumerne l'incarico finché nel gennaio 1923 in seguito a concorso nazionale fu nominato professore di ruolo.

Venne nominato Socio corrispondente prima, poi Socio nazionale dell'Accademia dei Lincei.

Nel novembre del 1947, per raggiunti limiti di età, cessò l'insegnamento ma continuò a frequentare il Laboratorio di Fisiologia di cui aveva curato la costruzione e l'assetto in Careggi partecipando anche all'attività della Facoltà medica durante i cinque anni successivamente trascorsi come professore fuori ruolo. Nominato Professore emerito fu collocato definitivamente in riposo nel 1952 nel pieno possesso di tutta la sua intelligenza, vivace pronto ed arguto. Iniziò allora una fervida attività letteraria che doveva condurlo ad una notorietà nazionale con novelle, saggi e scritti vari, infine con la pubblicazione (che in parte è la sua autobiografia) di quel magnifico racconto *Mezzo contadino* opera ammirata e premiata con il premio letterario Marzotto. Incoraggiato da insigni letterati suoi amici, Egli si studiò di dare classica purezza al suo stile cercando nello scrivere un nobile, fruttuoso compenso e conforto all'abbandono della ricerca scientifica, del suo Laboratorio e dei suoi diletti allievi di cui alcuni con suo grande orgoglio raggiunsero la cattedra, donde hanno continuato a diffondere l'opera, il metodo e il rigore scientifico del Maestro.

Sulla fine del secolo scorso tendevano a prevalere anche nelle Facoltà biologiche indirizzi che potevano qualificarsi come positivistici od anche materialistici con la convinzione che appartenesse a tali dottrine anche la nostra scienza sperimentale che riguarda l'osservazione oggettiva dei fenomeni naturali. Il Rossi ci imparò a non commettere errori in questo senso, dimostrandoci e inculcandoci il concetto « che occorre distinguere nettamente il positivismo dalla scienza sperimentale ». La Fisiologia, Egli diceva, deve stare al di fuori di certe controversie filosofiche poiché ai biologi, nel condurre innanzi un esperimento, spetta soltanto il compito di chiarire il determinismo di un certo gruppo di fenomeni controllabili sempre con l'indagine sperimentale e con i metodi e i mezzi di ricerca di cui siamo in possesso. Questa sua impostazione mentale, come hanno sempre riconosciuto i suoi allievi, era una delle note più caratteristiche della sua personalità di scienziato.

Gilberto Rossi è forse con Mosso, con Luciani, con Fano e pochi altri uno dei fisiologi più geniali che abbia avuto l'Italia in questi ultimi sessanta anni. Continuatore dell'opera del Luciani sul cervelletto, Egli si era considerato come un allievo ideale di questo nostro grande fisiologo ed ha saputo così degnamente stargli a lato nella investigazione dei maggiori problemi interessanti la funzione cerebellare che il binomio Luciani-Rossi resterà sempre come una pietra miliare nella storia delle nostre conoscenze sul sistema nervoso centrale.

Temperamento di ricercatore appassionato e preciso, di abile sperimentatore, alieno da ogni esibizionismo e dalla ricerca di posizioni privilegiate, ha trascorso gran parte della sua vita modestamente, appartato nel suo Laboratorio di via Gino Capponi prima, di Careggi poi godendo dell'alta considerazione di cui lo circondavano i suoi amici e i suoi allievi in Italia e i suoi estimatori all'estero.

Era fondamentalmente di carattere timido e riservato tanto che pochi Congressi, poche Riunioni di fisiologi hanno avuto Gilberto Rossi fra i partecipanti. Ma forse ragione non ultima di questo suo atteggiamento doveva ricercarsi in uno stato di intimo disagio a ritrovarsi in ambienti scientifici troppo in contrasto col suo temperamento. E per di più Egli sentiva il cruccio di non aver potuto dare alla ricerca tutto quello che avrebbe desiderato e saputo realizzare. Si deve riconoscere, infatti, che nei periodi di maggiori ristrettezze economiche attraversate dal Laboratorio da Lui diretto, nessuna possibilità economica gli venne offerta per venire in possesso di quei mezzi di studio che gli avrebbero permesso di portare ancora più innanzi la soluzione dei numerosi problemi aperti dalle sue fruttuose ricerche nel campo della fisiologia del sistema nervoso. Dotato di cristiana bontà, Egli seppe sempre cancellare dall'animo suo il ricordo della malevolenza altrui.

Gilberto Rossi è stato un Maestro nel più ampio senso della parola; Egli ha partecipato incessantemente a tutti i lavori che si svolgevano nel suo Laboratorio, non limitandosi ad assistere gli allievi a superare difficoltà tecniche, ma soprattutto plasmandone e sviluppandone le capacità critiche. Dall'esecuzione dell'esperimento alla critica dei risultati ottenuti, dalla discussione di una ipotesi di lavoro alla sua realizzazione sperimentale, di tutto si interessava, esempio instancabile di laboriosità e di rigoroso metodo scientifico. Egli sapeva valutare le iniziative e possedeva un intuito sicuro per discernere nei discepoli le possibilità a cui ognuno di essi poteva aspirare.

Le sue lezioni sempre frequentatissime furono soprattutto rivolte a creare nei giovani una mentalità critica indispensabile anche a tutti coloro che conseguita la laurea intendevano dedicarsi all'esercizio pratico della medicina. Per molti anni partecipò attivamente alla direzione del periodico «Archivio di Fisiologia» nel quale pubblicò la maggiore parte della sua produzione scientifica.

Che il Rossi giungesse alla Università con una vera vocazione per la Biologia lo dimostra il fatto di avere iniziato, già come allievo interno nell'Istituto Anatomico, la sua preparazione biologica portando a termine tre lavori:

Di alcune proprietà biochimiche delle isole del Langerhans; Ricerche sui miotomi e sui nervi della testa posteriore in *Salamandrina perspicillata*; infine uno studio (in collaborazione con Ercole Cova) sulla morfologia delle arterie dello stomaco, di larga portata per i risultati conseguiti e che fu anche il tema della sua tesi di laurea.

Osservazioni degne di nota che lo interessarono nei primi anni del suo assistentato furono quelle compiute sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Egli descrisse dispositivi funzionali che destarono vivo interesse nell'ambiente dei naturalisti, dimostrando che l'ingluvie presenta differenti tipi di contrazione nei suoi vari segmenti e che le funzioni motrici di questa parte dell'apparecchio digerente nel pollo hanno molti punti di contatto con quelle dello stomaco di alcuni mammiferi. Ma risultati ancor più significativi Egli ottenne nelle sue indagini sulle proprietà contrattili del tessuto proprio dello stomaco muscolare (in cui pose in evidenza oscillazioni del tono a decorso periodico) e sui processi meccanici della digestione gastrica.

Questo viscere aveva attirata l'attenzione degli studiosi fin dal tempo di Malpighi e di Redi ma le osservazioni compiute non portavano a risultati significativi per essere state eseguite ad addome aperto o sull'organo estirpato dalla propria sede. Per mezzo di una tecnica molto ingegnosa, consistente nel praticare una finestra addominale chiusa da un vetro da orologio, ispezionò direttamente i fenomeni contrattili nel ventriglio degli uccelli granivori dimostrando che le masse muscolari contratte, indurite e premute fra di loro, scorrono con movimenti in senso opposto l'una sull'altra agendo in modo non dissimile da una macina che è capace di frantumare chicchi duri e pietruzze. E con quattro successive memorie il Rossi chiarì definitivamente una vecchia questione fisiologica.

Altre indagini che ci rivelano la versatilità del ricercatore e la sua preparazione a investigare i più disparati problemi fisiologici sono quelle fisico-chimiche sui liquidi dell'organismo e sui colloidi in generale. All'epoca in cui vennero eseguite queste osservazioni, si trattava dei primi tentativi compiuti in Italia di applicare i metodi delle scienze esatte allo studio di fenomeni vitali. Per alcuni di questi era legittimo pensare, dopo i progressi compiuti dalla fisico-chimica colloidale, che alcune manifestazioni si svolgessero attraverso importanti meccanismi fisico-chimici. Il Rossi, attratto dalla possibilità di dare basi sperimentali concrete al determinismo di diversi fenomeni biologici, non esitò a seguire il nuovo indirizzo di ricerche, in cui frattanto diversi ricercatori si andavano orientando anche nel Laboratorio di Fisiologia di Firenze, e impadronitosi di tecniche adeguate, col sussidio di una non comune preparazione teorica che si era coscienziosamente formata, poté aggredire problemi del maggiore interesse biologico e presentarne brillanti soluzioni.

Sono di questa epoca le sue indagini sulla viscosità e sulla resistenza elettrica del siero di sangue a temperature diverse nonché il gruppo di ricerche sui liquidi contenenti colloidi organici. Il Rossi dimostrò che nessun carattere differenzia in maniera assoluta il siero di sangue da altri liquidi colloidi-

dali per ciò che concerne l'attrito interno. Compì inoltre osservazioni sulla temperatura e sul tempo di coagulazione delle proteine ematiche; osservazioni sull'azione denaturante del calore, sulla viscosità di alcuni colloid organici e sulla viscosità del siero di sangue nelle lesioni dell'apparato tiro-paratiroideo. Con tali ricerche recò anche un interessante contributo di tecnica per le opportune modificazioni portate al viscosimetro di Scarpa. In tutte le sue numerose indagini sulla viscosità degli idrosoli ebbe sempre di mira il problema biologico che prospettò infatti in una bella rivista sintetica: *Sulla viscosità e sulla sua funzione negli organismi viventi* pubblicata in « Archivio di Fisiologia ». In queste ricerche ebbe modo di elaborare un procedimento molto pratico per concentrare i sieri antitossici. Tutto questo gruppo di osservazioni è contenuto in 12 memorie redatte fra il 1904 e il 1911 venendo a queste conclusioni generali concernenti specialmente la ricerca viscosimetrica:

1° la viscosità degli idrosoli appare la risultante di condizioni molto complesse di cui è possibile rilevare le più delicate modificazioni; 2° i liquidi dell'organismo a contatto con le cellule viventi devono possedere un grado di viscosità che è contenuto entro limiti determinati, che ha influenza sulla meccanica circolatoria e che risulta in rapporto col regime alimentare, con il ricambio organico e infine con determinate situazioni fisio-patologiche.

Anche la chimica biologica attrasse vivamente l'attenzione del Maestro; anzi in un certo momento parve rappresentare la direttiva principale verso cui volesse dirigersi la sua attività di ricercatore. L'attitudine ad aggredire problemi biochimici ed a tentare l'analisi di quei processi enzimatici che stanno alla base di tutte le manifestazioni vitali si rivelò appieno, oltre che nelle ricerche sperimentali, anche nel corso di Chimica biologica che Egli per il primo impartì a Firenze distinguendosi subito per la profonda preparazione e per la chiarezza della esposizione. Chi scrive ricorda con piacere e con entusiasmo quale messe di nuove e avvincenti notizie veniva elargita dal Rossi in queste lezioni alle quali non mancava di essere presente nei primi anni del suo assistentato come alla rivelazione di una nuova fonte di conoscenze e di idee.

Tra il 1907 ed il 1911 il Maestro pubblicò sei memorie su argomenti di chimica biologica. Il lavoro più importante che venne presentato come tesi di libera docenza in Fisiologia sperimentale (come più giustamente di oggi veniva designata la nostra disciplina) concerne l'assorbimento enterico dei lipidi.

A quell'epoca era pressoché tramontata l'idea che anche in minima parte i grassi si potessero assorbire sotto forma di finissima emulsione. Si sapeva da tempo che nel processo digestivo questi composti subiscono una scissione in glicerina ed acidi grassi ma era avversata l'ipotesi di un assorbimento diretto di tali acidi. Non si comprendeva come composti praticamente insolubili nell'acqua potessero essere convogliati attraverso l'epitelio intestinale. Si pensava piuttosto che l'assorbimento avvenisse per la trasformazione in saponi idrosolubili. Il Rossi dimostrò che oltre alla azione sol-

vente della bile, altre sostanze colloidali esercitano lo stesso effetto, concludendo che il grasso nell'intestino si assorbe sotto forma di acidi grassi e non di saponi. Studiando il meccanismo di tale assorbimento stabili, con ricerche che ebbero una larga eco anche all'estero per i metodi istologici adoperati (si servì infatti anche di anse intestinali fissate in formolo), che le cellule dell'epitelio intestinale nella loro porzione distale si caricano di minute gocce di acidi grassi in quanto tali elementi contengono un materiale solvente di natura lipoidica che può essere estratto con etere o con xilolo. Non vi è chi non veda come i risultati di tali indagini, pure riconfermando alla bile la sua particolare azione solvente nel meccanismo di penetrazione degli acidi grassi, indicavano un'altra via collaterale per cui tali composti riescono a penetrare nelle cellule epiteliali dell'intestino. E questa nozione non è di scarsa importanza per la fisiopatologia.

Un altro gruppo di ricerche è quello che verte sui fermenti e sulle condizioni che ne regolano l'attività. Mise in luce e si occupò di chiarire il significato di una proteasi riscontrata negli estratti della ghiandola sottomascelare del topo e del ratto; scoprì l'influenza particolare che possiede la mucina salivare nel favorire la digeribilità delle proteine coagulate e fu in occasione di queste osservazioni che poté rilevare un fatto molto interessante per la fisiologia generale: l'esistenza, cioè, di processi enzimatici ad andamento periodico. Questi, alla luce delle ricerche che si stanno da qualche tempo svolgendo in substrati diversi, potrebbero rappresentare le basi sulle quali si impianta il determinismo dei ritmi in generale. Le scienze biologiche ci stanno oggi mostrando come il fenomeno stesso della vita sia un fenomeno ritmico; anche quei tessuti che ad un esame superficiale sembrano sprovvisti di reazioni metaboliche che sottendono una attività ritmica, non lo sono affatto in realtà. Basta creare loro condizioni opportune di ambiente per vedervi insorgere attività ritmiche spontanee. Il tessuto muscolare scheletrico può esserne un esempio: in condizioni particolari di ambiente questo tessuto contrattile, che non presenta alcuna reazione motoria quando venga estratto dall'organismo, può andare incontro a tipici fenomeni di attività ritmica. Lo stesso può dirsi per la fibra nervosa in quanto concerne le sue manifestazioni elettriche.

Ai problemi sorti dalle prime ricerche sulle vitamine il Rossi portò interessanti contributi sperimentali rivolti soprattutto a dimostrare l'influenza che hanno certi fattori fisici e chimici per la distruzione di alcune vitamine presenti negli alimenti e in particolare della vitamina C. Questi studi che vennero pubblicati più tardi (fra il 1916 e il 1918 a causa della prima guerra mondiale) culminarono in quei brillanti esperimenti che mettendo a prova la sagacia dello sperimentatore giunsero a dimostrare la importanza degli eccitamenti olfattivi in alcune forme di carenze alimentari.

Il Rossi aveva trovato che le cavie alimentate con cibi sottoposti in vasi aperti entro l'autoclave a 126° C. per venti minuti decedevano in una ventina di giorni con chiari fenomeni di scorbutto sperimentale. Quelle invece nutrite con cibo sottoposto allo stesso trattamento ma in bottiglie chiuse non mori-

vano e al ventesimo giorno apparivano perfettamente normali. Alcuni anni più tardi, quando ormai molte nozioni erano state accumulate sulle vitamine, Egli pensò che il cibo sottoposto all'azione del calore in recipienti chiusi, conservando il suo profumo naturale, evitasse la ripugnanza che gli animali mostravano per quello autoclavato in recipienti aperti. E per risolvere questo problema praticò in una serie di animali l'estirpazione dei lobi olfattivi privandoli così delle sensazioni olfattive con una operazione per niente traumatizzante. Trovò che gli animali operati potevano, continuandosi ad alimentare, sopravvivere oltre 10 giorni agli animali integri.

D'altra parte constatò che gli animali mutilati sottoposti ad una alimentazione ordinaria venivano a trovarsi in condizioni peggiori degli animali normali. Tali osservazioni forniscono al medico e al fisiologo precise indicazioni onde comprendere quanta importanza abbiano i caratteri organolettici degli alimenti sui fenomeni della digestione e dell'assorbimento.

La sua profonda cultura sui problemi della alimentazione umana non ha un adeguato riscontro nel numero delle pubblicazioni fatte. Tuttavia sono assai noti i lavori compiuti dal 1919 al 1926 sulla alimentazione del soldato, argomento sul quale Egli aveva una ampia e diretta esperienza per essere vissuto durante la prima guerra mondiale come soldato fra i soldati, poi come ufficiale medico, infine come prigioniero di guerra nei campi di concentramento in Austria.

Per passare ora a riassumere un gruppo molto importante di ricerche che dette larga notorietà al nostro Maestro devo appena accennare agli esperimenti condotti sull'orientamento spaziale nei piccioni viaggiatori. Queste indagini furono compiute per stabilire se rotazioni lentissime effettuate al buio mentre l'animale veniva allontanato dalla sua piccionaia lo disorientassero tanto da disturbarne il ritorno. Il comportamento eguale a quello degli animali di controllo gli permise dimostrare come le condizioni scelte non avessero una particolare influenza al riguardo.

Tali ricerche si allacciano a quelle ben più importanti e note del Rossi sul labirinto vestibolare. Nel 1914-15 compaiono i suoi primi lavori che dovevano stabilire una conquista nel capitolo della fisiologia dei canali semicirculari. La nota ipotesi idrodinamica sul meccanismo di funzionamento di dette strutture nell'accelerazione angolare, postulata da Breuer e da altri autori, sostenuta o contrastata esclusivamente in base a considerazioni teoriche, ha trovato la sua prima documentazione sperimentale quaranta anni più tardi proprio ad opera di Gilberto Rossi, il quale riuscì a fornire la dimostrazione oggettiva e indiscutibile che il liquido endolinfatico dei canali semicirculari compie durante l'accelerazione positiva un movimento in senso opposto a quello del canale ed un movimento nello stesso senso del canale durante l'accelerazione negativa. Egli iniziò le sue osservazioni sul meccanismo di eccitazione dei recettori ampollari sperimentando su particolari modelli trasparenti in celluloidi. Poiché mancava ogni dato sui caratteri fisico-chimici dell'endolinfa, le sue prime indagini furono rivolte allo studio delle proprietà di tale liquido. Costruì (data la scarsa quantità di endolinfa di cui

poteva disporre) un microviscosimetro che gli permise di ottenere dati attendibili sulla viscosità della endolinfa; ne studiò anche il comportamento di fronte alla superficie interna del labirinto membranoso e pervenne infine alla conclusione che l'endolinfa, durante le accelerazioni angolari dell'ordine di grandezza di quelle che si possono verificare in condizioni naturali, presenta sensibili spostamenti rispetto alle pareti del canale, il senso dei quali corrispondeva, come si è detto, a quello previsto ma non dimostrato dalla dottrina idrodinamica. Il Rossi passò poi a studiare direttamente nei selaci (*Mustelus canis*) il comportamento dell'endolinfa nel labirinto membranoso rendendone visibili gli spostamenti con la sospensione nel liquido di granuli assai minuti di nerofumo.

Quando vari anni dopo (1921) Mayer e Lion descrissero come un fatto nuovo le correnti da accelerazione angolare, il Rossi si limitò a rivendicare la sua opera con una sola pagina di stampa recante il titolo delle sue Memorie, l'anno in cui vennero rese di pubblica ragione e la concordanza dei risultati ottenuti. La constatazione del meccanismo di eccitazione dei recettori situati nell'ampolla dei canali semicirculari ha reso ragione anche dei procedimenti semiologici rotatori e termici divenuti oggi di ordinaria pratica nell'esame della funzione labirintica.

Altri argomenti sempre in rapporto a fatti idrodinamici vennero da Lui esaminati negli anni successivi, come la esclusione di correnti parassite nella cavità utricolare e l'effetto periferico per movimenti del capo durante o all'arresto della rotazione passiva del corpo. Giunse così a dimostrare che gli spostamenti della endolinfa nelle condizioni sperimentali da Lui scelte avvengono soltanto per effetto delle accelerazioni angolari e non per altre cause; ad ogni modo anche quando queste si verificano non possono mai raggiungere valori tali da eccitare i recettori ampollari.

Inizì poi lo studio, che fu in seguito continuato dai suoi Allievi, sui rapporti funzionali esistenti fra il labirinto vestibolare e il cervelletto e pervenne a stabilire la parte presa dal labirinto fra i diversi recettori donde partono gli impulsi afferenti che sostengono la innervazione tonica di determinate regioni della corteccia cerebellare. Dimostrò che il cervelletto sembra decisamente intervenire nel giuoco dei riflessi labirintici, nonostante che questi si svolgano primariamente in centri extracerebellari. Particolare attenzione venne da Lui dedicata ai rapporti fra reazioni motorie e tono posturale labirintico, rapporti che apparvero assai differenti da quelli indicati dalla legge di v. Uexküll.

Altre osservazioni furono compiute sul cosiddetto tono muscolare simpatico in relazione alla funzione del labirinto non acustico e sulle manifestazioni dinamiche riflesse di origine vestibolare.

In questo gruppo di indagini devono infine essere menzionate quelle che lo condussero alla scoperta, veramente originale, dell'azione esercitata dal labirinto sui muscoli intrinseci dell'occhio e quindi sul potere rifrangente dei mezzi diottrici dell'occhio stesso. Questo nuovo riflesso labirintico sulla refrazione oculare che avviene in seguito ad eccitamento rotatorio del labi-

rinto è tipicamente legato, come segno, al senso della rotazione. In collaborazione con alcuni suoi allievi vennero individuate le vie e i centri del riflesso in questione il quale, oltre che negli animali è stato rilevato anche nei bambini durante i primi mesi di vita quando non è ancora in atto il processo di accomodazione visiva. Nel 1943 il Rossi pubblicò una eccellente rivista del lavoro compiuto da Lui e dai suoi collaboratori (Simonelli e Di Giorgio) sulla fisiologia del sistema vestibolare.

I lavori fondamentali sul sistema nervoso centrale compiuti da Gilberto Rossi concernono la corteccia cerebrale e il cervelletto e furono svolti nel trentennio compreso fra il 1912 e il 1943. Essi hanno reso noto il suo nome in tutta la letteratura mondiale che sotto il nome di «effetto Rossi» comprende i risultati delle sue ricerche sui rapporti che corrono fra corteccia cerebrale e cervelletto.

Nella prima Nota pubblicata nel 1912 il Rossi prende lo spunto da alcuni esperimenti del Luciani e del Bianchi per precisare il particolare comportamento della zona motoria della corteccia in seguito ad emiestirpazioni cerebellari. L'asportazione di una metà del cervelletto modifica l'eccitabilità dei punti motori corticali. L'eccitabilità, cioè, risulta minore nell'emisfero controlaterale all'operazione in confronto a quella della corteccia omolaterale nel periodo in cui predominano i fatti di deficienza; durante i fatti di compenso si verifica il fenomeno opposto di un aumento della eccitabilità. In un successivo lavoro dello stesso anno, mediante la stimolazione contemporanea del cervelletto (*neocerebellum*) e della corteccia chiari uno dei meccanismi della funzione stenica cerebellare preconizzata dal Luciani. Vide, infatti, che la stimolazione di certe aree della corteccia cerebellare, con impulsi tali da non provocare di per sé alcuna rivelabile azione, abbassa la soglia di eccitabilità della zona motoria corticale controlaterale. L'attività del cervelletto non è dunque esplicata soltanto da reazioni motrici autonome ma può anche manifestarsi come un processo di facilitazione sulla attività motrice della corteccia cerebrale. La scoperta di questo effetto Rossi venne sottolineata da numerosi ricercatori italiani e stranieri che la ritennero come una acquisizione di fondamentale importanza che proietta una luce del tutto nuova sui processi che governano il meccanismo motore cerebro-spinale. Essa ci ha rivelato uno dei mezzi con cui il cervelletto, centro di coordinazione importante di tutti gli impulsi afferenti indispensabili al manifestarsi di ogni azione corticale motoria, giunge a fornire alle aree piramidali ed extrapiramidali della corteccia una guida indispensabile allo svolgersi della loro complessa attività.

Il significato dell'effetto Rossi è pure indicato dal fatto che mentre la distruzione del cervelletto non ha essenziale influenza sulla coordinazione riflessa del tono di posizione nell'animale mesencefalico, la sua asportazione quando siano integri gli emisferi cerebrali provoca sempre quei fenomeni di astasia e di atonia che si concretano in profondi disordini dei movimenti volontari. L'azione stenica esercitata dalla corteccia cerebellare su quella cerebrale ha molto probabilmente origine da una ampia superficie della cor-

teccia cerebellare stessa e investe tutta la zona motrice e premotrice senza che sussistano particolari rapporti fra le singole aree cerebellari e cerebrali. È così possibile di spiegare il mancato effetto sulla corteccia cerebrale della soppressione funzionale di ristrette aree cerebellari.

Ulteriori lavori compiuti dietro suo consiglio da allievi hanno dimostrato che la stessa corteccia neocerebellare, cui devesi attribuire una funzione stenica sulla corteccia cerebrale, esercita pure una funzione corrispondente su centri sottocorticali metencefalici e midollari.

Entriamo così nel campo delle asimmetrie toniche di origine cerebellare al cui studio il Rossi si applicò con grande fervore, recandovi contributi del maggiore interesse. Fra le indagini, infatti, che occuparono a lungo la sua attività di studioso, dopo la scoperta dell'*effetto* cui è stato sopra accennato, devono essere prese in esame quelle sulle localizzazioni cerebellari, le quali precisarono e chiarirono il concetto che deve aversi delle anomalie del tono posturale degli arti che in determinati territori muscolari omolaterali compaiono dopo la demolizione di aree assai ben distinte della corteccia cerebellare. Il Maestro affrontò così l'allora dibattuto problema delle localizzazioni che Egli considerò comunque non esclusive ma solo prevalenti su dati territori muscolari. Il suo metodo di osservare le anomalie di posizione degli arti nell'animale tranquillo, a riposo, si rivelò un mezzo sensibilissimo per l'analisi sia di deficienze cerebellari anche di minima entità, come di eccitamenti localizzati a poche lamelle per applicazione superficiale di stricnina. Merita di ricordare in proposito che per l'esecuzione di queste ricerche Egli elaborò un metodo di distruzione localizzata della corteccia cerebellare con agenti lipoidolitici (cloroformio), metodo che è stato poi largamente impiegato (sotto forma di cera cloroformica) per ottenere soppressioni funzionali circoscritte evitando ogni lesione chirurgica. Descrisse anche un metodo per effettuare distruzioni a varie profondità nel sistema nervoso. Pertanto, mercé l'impiego di una tecnica adatta e di adeguati metodi di osservazione, il Rossi in collaborazione con alcuni suoi allievi pervenne a significative precisazioni per la conoscenza della funzione cerebellare.

Le asimmetrie cerebellari da Lui individuate e descritte vennero distinte in asimmetrie motorie e asimmetrie toniche; ambedue i tipi si dimostrarono di notevole valore per lo studio delle localizzazioni cerebellari. In rapporto funzionale assai stretto fra di loro venne constatato che le asimmetrie toniche cessano di manifestarsi allo stesso grado di intossicazione curarica al quale scompaiono anche le attività motrici. In questo ordine di ricerche il Rossi aveva scoperto un altro interessante fenomeno e, cioè, che le asimmetrie toniche scomparivano subito dopo la morte dell'animale ma ricomparivano e si fissavano sotto forma di asimmetrie di posizione durante il sopraggiungere della rigidità muscolare. Il fenomeno venne poi utilizzato dalla sua allieva Di Giorgio (di cui purtroppo dobbiamo oggi compiangere la prematura e recente scomparsa) in una serie di interessanti lavori.

Si presentò intanto nel corso di queste indagini il problema del tono muscolare. Per interpretare i vari gradi di questo tono, senza dover ricor-

rere ad attività di fibre muscolari di diversa natura, Egli elabora l'ipotesi di un intervento delle fibre intrafusali che, secondo la loro contrazione, permetterebbero adattamenti variabili dei recettori dei fusi. Ogni agente che tende a distendere i fusi oltre il limite segnato dallo stato delle fibre intrafusali porrebbe in attività i recettori stessi evocando la contrazione riflessa del muscolo atta ad opporsi ad ogni ulteriore allungamento.

Questa geniale ipotesi della accomodazione dei fusi venne prospettata dal Rossi nel 1927, fu ripresa nel 1943 ed ha trovato oggi una ampia conferma con la scoperta della innervazione centrifuga delle fibre muscolari fusali e con l'acquisizione del significato funzionale delle fibre gamma. Tale scoperta dovuta all'opera di sperimentatori diversi rappresenta indubbiamente una delle conquiste più interessanti della neurofisiologia contemporanea.

Fra gli scritti riferentisi ad argomenti vari il Rossi lascia notevoli contributi tecnici molti dei quali diretti a facilitare nei giovani la comprensione di delicati e complessi fenomeni biologici. Ricordo, infatti, che iniziò la pubblicazione insieme ai suoi allievi di quegli « esperimenti di scuola » e di quelle « note di tecnica » che raccolgono utili procedimenti per dimostrazioni scolastiche e interessanti dispositivi di largo impiego nei laboratori fisiologici.

Alla Scuola Egli dette tutto se stesso e fra gli articoli che ebbero larga diffusione e che rivelarono la figura umana di questo nostro Maestro voglio ricordare il suo scritto sulla vivisezione che Egli compilò per incarico della Facoltà medica di Firenze. Egli riuscì a provare ai diversi enti locali, interessati a che fosse indistintamente vietato l'esperimento sugli animali, che l'amore verso tutte le creature viventi non avrebbe mai dovuto interferire col progresso e con l'esercizio di un'arte rivolta in definitiva ad allievare le sofferenze degli uomini. Per l'Italia in specie, paese non ricco, in competizione con le altre nazioni per il proprio prestigio scientifico, l'antivivisezionismo avrebbe segnato un marcato e progressivo decadimento della cultura medica nel nostro Paese.

In Firenze Egli diresse una Sezione del Centro fisiopatologico alle dipendenze del Servizio Chimico Militare e compì importanti ricerche sulle maschere antigas e sulle lesioni tracheali da gas tossici. I risultati depositati in numerose relazioni al Ministero della Guerra, non sono stati ovviamente resi di pubblica ragione. Si interessò anche dell'insegnamento universitario e scrisse in proposito articoli che ebbero larga diffusione sostenendo, come problema centrale dell'alta cultura, la sistemazione giuridica ed economica dell'assistato.

* * *

Questa è l'opera scientifica di Gilberto Rossi, mio amato Maestro, che ho voluto sommariamente riassumere per mantenermi nei limiti della sua innata modestia. Essa è il risultato di una indefessa, costante attività animata dal più scrupoloso senso di sincerità e di critica sana e profonda; si

aggiunga che è stata sempre geniale e originalissima. Egli ha meritato la soddisfazione, fortuna che premia pochi eletti, di lasciare il suo nome indissolubilmente legato ad alcuni dei più importanti capitoli della Scienza della vita. Il più bel ritratto che potremo tramandare ai nostri giovani allievi e che rimarrà indelebilmente scolpito nel nostro cuore è stato sintetizzato da queste poche parole con cui nel trigesimo della sua dipartita è stato ricordato agli amici dalla sua Famiglia:

« Fisiologo e scrittore illuminato da cristiana bontà nella vita nella scienza nell'arte umilmente profuse i grandi doni della mente e del cuore ».

BIBLIOGRAFIA.

1. *Di alcune proprietà microchimiche delle isole del Langerhans* (« Monit. Zoolog. Ital. », anno 13, n. 8, p. 205 1902).
2. *Ricerche sui miotomi e sui nervi della testa posteriore della Salamandrina perspicillata* (« Monit. Zoolog. Ital. », anno 14, n. 9, p. 210, 1903).
3. *Studio morfologico delle arterie dello stomaco* (« Arch. di Anat. e di Embr. », Vol. 3, fasc. 2 e 3, p. 485, 1904). In collab. con E. COVA.
4. *Contributo allo studio dell'avvelenamento da abrina* (Istituto di Patologia Generale di Firenze, diretto dal prof. A. LUSTIG).
5. *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie* (« Rend. R. Acc. dei Lincei », Vol. 13, 2° Sem., serie 5, p. 120, 1904).
6. *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. — I. Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca. — II. La meccanica della masticazione gastrica* (« Rend. R. Acc. dei Lincei », Vol. 13, 2° Sem., serie 5, fasc. 8, 9, 10 p. 536, 1904).
7. *Sopra una via efferente encefalo-spinale dell'Emys europaea* (« Arch. Fisiol. », Vol. 1, fasc. 3, p. 332, 1904).
8. *La viscosità e la resistenza elettrica del siero di sangue a temperature diverse e prossime a quelle dell'organismo* (« Arch. di Fisiol. », Vol. 1, fasc. 4, p. 500, 1904).
9. *Ricerche su liquidi contenenti colloidi organici. — Nota I, Sulla viscosità del siero di sangue solo o mescolato con varie sostanze* (« Arch. Fisiol. », Vol. 1, fasc. 4, p. 492 1904). In collab. con G. FANO.
10. *Ricerche su liquidi contenenti colloidali organici. — Nota II. Sulle condizioni determinanti il comportamento della viscosità del siero sanguigno e di soluzioni gommose per l'aggiunta di cloruro di sodio o di glucosio* (« Arch. Fisiol. », Vol. 1, fasc. 5, p. 609, 1904). In collaborazione con G. FANO.
11. *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Eccitabilità e innervazione dello stomaco* (« Rend. R. Acc. dei Lincei », Vol. 14, 1ª serie, fasc. 1, p. 36, 1905).
12. *Sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, fasc. 3, p. 375, 1905).
13. *Sulla temperatura e sul tempo di coagulazione delle proteine del siero di sangue in rapporto con la viscosità di questo* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, fasc. 5, p. 599, 1905).
14. *La viscosità e l'azione denaturante del calore in soluzioni di siero-albumina* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, fasc. 2, p. 272, 1905).
15. *Sulla viscosità di alcuni colloidi inorganici* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, p. 246, 1905). In collaborazione con O. SCARPA.
16. *Sulla viscosità del siero sanguigno nelle lesioni sperimentali dell'apparecchio tiroparatiroideo* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, fasc. 5, p. 589, 1905). In collab. con G. FANO.
17. *Di un metodo per condensare i colloidi nelle loro soluzioni* (« Arch. Fisiol. », Vol. 2, fasc. 6, p. 638, 1905).

18. *Sul congelamento e sulla fusione del siero di sangue e di altre soluzioni colloidali e saline* (« Arch. Fisiol. », Vol. 3, fasc. 1, p. 168, 1905).
19. *Di un metodo per concentrare i sieri antitossici* (« Rivista Clin. Pediatr. », anno 3, n. 10, 1905). In collab. con C. FRANCIONI.
20. *Sulla viscosità degli idrosoli in generale e sulla funzione di essa negli esseri viventi* (« Arch. Fisiol. », Vol. 3, fasc. 4, p. 507, 1906).
21. *Sull'assorbimento dei saponi e degli acidi grassi* (« Arch. Fisiol. », Vol. 4, fasc. 5, p. 429, 1907).
22. *Della particolare localizzazione nelle cellule dell'epitelio intestinale di sostanze che sciolgono l'acido oleico* (« Arch. Fisiol. », Vol. 5, fasc. 4, p. 381, 1908).
23. *Di una proteasi contenuta nella ghiandola sottomascellare del Mus decumimus e del Mus musculus* (« Arch. Fisiol. », Vol. 5, fasc. 4, p. 371, 1908).
24. *Su alcune condizioni che mascherano la presenza del peptone nel sangue e negli organi* (« Arch. Fisiol. », Vol. 7, p. 322, 1909).
25. *Influenza della saliva e della bile sulla digestione dei proteici* (« Arch. Fisiol. », Vol. 8, fasc. 5, p. 584, 1910).
26. *Azione della mucina sulla digestione degli idrati di carbonio* (« Arch. Fisiol. », Vol. 10, fasc. 1, p. 49, 1911).
27. *Ricerche sulla eccitabilità della corteccia cerebrale in cani sottoposti ad emiestirpazione cerebellare* (« Arch. Fisiol. », Vol. 10, fasc. 3, p. 251, 1912).
28. *Gli effetti conseguenti alla stimolazione contemporanea della corteccia cerebrale e di quella cerebellare* (« Arch. Fisiol. », Vol. 10, fasc. 5, p. 389, 1912).
29. *Sulla masticazione gastrica degli uccelli granivori* (« Annali della Facoltà di Medicina della Università di Perugia », Serie 4, Vol. 3, fasc. 2, p. 55, 1913).
30. *Sui rapporti funzionali del cervelletto con la zona motrice della corteccia cerebrale* (« Arch. Fisiol. », Vol. 11, fasc. 4, p. 258, 1913).
31. *Sui rapporti funzionali del cervelletto con la zona motrice della corteccia cerebrale* (« Annali della Facoltà di Medicina della Università di Perugia », Serie 4, Vol. 3, fasc. 1, p. 41, 1913).
32. *Sulla viscosità della endolinfa e della perilinfia* (« Arch. Fisiol. », Vol. 12, fasc. 5, p. 410, 1914).
33. *Di un modello per studiare gli spostamenti della endolinfa nei canali semicircolari* (« Arch. Fisiol. », Vol. 12, fasc. 4, p. 349, 1914).
34. *Ricerche sperimentali sul comportamento della endolinfa durante le accelerazioni rotatorie del capo* (« Ricerche di Biologia », dedicate al prof. A. LUSTIG nel 25° anno del suo insegnamento universitario, p. 703, 1914).
35. *Sul comportamento della endolinfa durante le accelerazioni rotatorie del capo* (« Arch. Fisiol. », Vol. 13, fasc. 4, p. 335, 1915).
36. *Sulla possibilità di una sterilizzazione al calore la quale non alteri il valore alimentare delle sostanze sterilizzate* (« Riv. Crit. di Clinica Medica », anno 17, n. 47, p. 609 1916).
37. *La questione del nuoto e del cammino in ordine alla dottrina del cervelletto* (« Arch. Fisiol. », Vol. 14, fasc. 2, pp. 148-153, 1916).
38. *Sullo scorinto sperimentale. La possibilità di una sterilizzazione ad elevate temperature, la quale non alteri il valore alimentare delle sostanze sterilizzate* (« Arch. Fisiol. », Vol. 16, fasc. 3-4, p. 125, 1918).
39. *Alcuni esperimenti di scuola* (« Arch. Fisiol. », Vol. 16, p. 281, 1918). In collab. con I. SPADOLINI.
40. *Razione fisiologica e razione del soldato combattente* (« Rassegna Sc. Biol. », Anno I, n. 2, p. 47, 1919).
41. *A proposito di recenti ricerche sui riflessi labirintici* (« Rassegna Sc. Biol. », Anno 1920, n. 8, p. 125).
42. *Sulle localizzazioni cerebellari corticali e sul loro significato in rapporto alla funzione del cervelletto* (« Arch. Fisiol. », Vol. 19, fasc. 5, p. 391, 1921).
43. *Considerazioni ed esperimenti sulla funzione dei canali semicircolari* (« Arch. Ital. di Anat. e Embr. », Vol. 18, p. 1, 1921).

44. *Considerazioni ed esperimenti sulla funzione dei canali semicircolari* (« Rendic. dell'Osservatorio di Biologia e Fisica del Mar Tirreno » (Castiglioncello).
45. *Alcuni esperimenti di scuola: Apparecchio per lo studio dei processi osmotici nella cellula; Registrazione grafica su carta continua con metodo elettro-chimico* (« Arch. Fisiol. », Vol. 19, fasc. I, p. 47, 1921). In collab. con I. SPADOLINI.
46. *Osservazioni intorno alle ricerche di A. De Kleyn e R. Magnus. Ueber die Funktion der Otolithen* (« Pflüger Arch. », Bd. 186, § 6, n. 61, 1921); *Labyrinthreflexe auf Progressivbewegungen*; Ibidem, Bd. 186, S. 39, 1921 (« Boll. Soc. Biol. », Anno 3, n. 6, p. 88, 1921).
47. *Über die Untersuchungen von Dr. Marcus Mayer und Kans Lion: Experimentelle Nachweis der Endolymphbewegung im Bogengangapparat des Ohrlabyrinthes bei adäquater und calorischer Reizung* (« Pflüger Arch. », Bd. 187, S. 47, 1921; Ibidem, Bd. 193, H. 3-4, p. 462, 1922).
48. *Effetti delle ablazioni corticali cerebellari eseguite dopo la interruzione del circolo sanguigno* (« Arch. Fisiol. », Vol. 20, fasc. 2, p. 191, 1922).
49. *Cause fondamentali di controversia sulla « Funzione » del cervelletto* (« Rass. Sc. Biol. », anno 4, n. 8, p. 113, 1922).
50. *Del modo di produrre, in regioni profonde dell'asse cerebro-spinale, distruzioni ben circoscritte e dell'ampiezza voluta* (« Monit. Zool. It. », anno 34, n. 6, p. 93, 1923).
51. *Del modo di produrre lesioni circoscritte in regioni profonde dell'asse cerebrospinale* (« Arch. Fisiol. », Vol. 21, fasc. 3, p. 205, 1923).
52. *Recherches experimentales et considérations sur la fonction cérébelleuse* (« Arch. Suisses de Neurologie et de Psychiatrie », Vol. 12, fasc. 1, p. 28, 1913). In collab. con G. SIMONELLI.
53. *A proposito di riforma universitaria* (« Mon. Zool. Ital. », anno 37, n. 6, p. 106, 1923).
54. *Qualche osservazione sperimentale intorno al tono muscolare* (« Arch. Fisiol. », Vol. 21, fasc. 3, p. 275, 1923).
55. *Luigi Luciani* (« Lo Sperimentale », Anno 78, fasc. 3-4, p. 307, 1924).
56. *Alessandro Herzen* (« Lo Sperimentale », Anno 78, fasc. 3-4, p. 301, 1924).
57. *Maurizio Schiff* (« Lo Sperimentale », Anno 78, fasc. 3-4, p. 295, 1924).
58. *Relazione sulla importanza fisio-patologica delle lesioni tracheali* (Servizio Chimico Militare. Centro Fisio-Patologico di Firenze), 1924. In collab. con G. SIMONELLI e G. FERRI.
59. *Note di Tecnica. Apparecchio per la respirazione artificiale* (« Arch. Fisiol. », Vol. 23, fasc. 2, p. 173, 1925). In collab. con I. SPADOLINI.
60. *Respirazione artificiale in animali nel mentre che vengono sottoposti alla prova della rotazione* (« Arch. Fisiol. », Vol. 23, fasc. 2, p. 173, 1925). In collab. con G. SIMONELLI.
61. *Sui rapporti tra le asimmetrie toniche e le asimmetrie motorie, provocate da lesioni cerebellari unilaterali* (« Arch. Fisiol. », Vol. 123, fasc. 1, p. 1, 1925).
62. *Ossigenazione di soluzioni fisiologiche* (« Arch. Fisiol. », Vol. 23, fasc. 2, p. 177, 1925).
63. *Sulla alimentazione delle truppe in guerra* (« Giornale di Medicina Militare », fasc. 10, p. 405, 1926).
64. *Asimmetrie toniche posturali ed asimmetrie motorie* (« Arch. Fisiol. », Vol. 25, fasc. 1, p. 146, 1924).
65. *Oscillazioni di origine sottocorticale nello stimolo minimo efficace della zona motoria* (« Arch. Sc. Biol. », Vol. 12, p. 432, 1928).
66. *Influenza degli eccitamenti olfattivi su alcune forme di carenza alimentare* (« Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim. », Vol. 5, fasc. 4, p. 584, 1930).
67. *Il pensiero della Facoltà di Medicina e Chirurgia della R. Università degli Studi di Firenze sulla vivisezione* (Siena. Tip. S. Bernardino, 1930).
68. *In memoria di Giulio Fano* (« Arch. Fisiol. », Vol. 29, fasc. 3, p. 1, 1931). In collaborazione con I. SPADOLINI.
69. *Eccitamenti olfattivi e carenze alimentari* (« Lo Sperimentale ». Anno 86, p. 75, 1932).

70. *Riflessi motori nei cani sottoposti a lesioni di alcuni lobuli cerebellari* (« Arch. Fisiol. », Vol. 32, fasc. 1, p. 199, 1923). In collab. con A. M. DI GIORGIO.
71. *Giulio Fano* (« Arch. Ital. de Biol. », T. XCI p. 16, 1934).
72. *Ricerche sul Labirinto vestibolare eseguite nell'Ist. di Fisiologia di Firenze* (« Arch. It. Anat. e Embriol. », Vol. 33, p. 38, 1934).
73. *Modificazioni postrotatorie del potere refrattivo oculare* (« Arch. Fisiol. », p. 35, p. 275, 1936). In collab. con A. M. DI GIORGIO.
74. *Ricerche sul significato del nervo oculomotore e dei recettori labirintici in rapporto ai cambiamenti postrotatori del potere refrattivo oculare* (« Boll. Soc. Ital. Biol. sper. », XI, p. 805, 1936). In collab. con A. M. DI GIORGIO.
75. *Considerazioni intorno ad alcune disarmonie labirintiche* (« Riv. Clin., Med. », XXXIX, p. 64, 1938). In collab. con A. M. DI GIORGIO.
76. *Reazioni oculari che precedono i movimenti di raddrizzamento del capo* (« Arch. Fisiol. », XXXVIII, p. 571, 1939).
77. *Di alcuni procedimenti per lo studio delle maschere protettive* (« Arch. Fisiol. », XXXIX, p. 469, 1939). In collab. con G. SIMONELLI.
78. *Azione del cervelletto sulla corteccia cerebrale* (« Arch. Fisiol. », XL, p. 419, 1940). In collab. con G. SIMONELLI.
79. *Sulla stimolazione stricnica del cervelletto nella scimmia* (« Boll. Soc. Ital. Biol. sper. », XVII, p. 1, 1942). In collab. con A. M. DI GIORGIO.
80. *Tono posturale e curaro* (« Arch. Fisiol. », XLIII, p. 95, 1943).

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente comunica che avrà luogo nella presente seduta la commemorazione del compianto Socio Nazionale prof. Gilberto Rossi. Tale commemorazione è stata predisposta dal Collega Igino Spadolini, il quale però, per ragioni di salute, non ha avuto la possibilità di intervenire all'adunanza. Per questo motivo, il testo della commemorazione sarà letto dal Collega Pupilli che è il più anziano dei Soci Nazionali iscritti alla Sezione di Fisiologia, alla quale appunto apparteneva il prof. Rossi.

Sono presenti i familiari dello Scienziato scomparso e il prof. Pietro Peruzzi, suo successore nella cattedra di Fisiologia nell'Università di Firenze, delegato dal prof. Antonio Lunedei, Preside della Facoltà di Medicina e Chirurgia di quell'Ateneo, a rappresentare la Facoltà stessa.

Hanno inviato messaggi di adesione i dottori Aldo e Pierlanfranco Rossi, il prof. Piero Bernardini, il dott. Corrado Tumiatì e il Marchese Corrado Torrigiani.

Il Socio Pupilli dà lettura del discorso commemorativo.

Il Presidente si riserva di far pervenire al Collega Spadolini un vivo ringraziamento per la commossa ed elevata orazione con la quale egli ha rievocato la nobile figura e la fervida opera scientifica del Maestro e, dopo aver ringraziato anche il Collega Pupilli, si rende interprete presso i familiari di Gilberto Rossi del più vivo cordoglio dell'Accademia e suo personale per la scomparsa dell'insigne fisiologo e carissimo Consocio.

Il prof. Cassinis rinnova a tutti i Soci Nazionali dell'Accademia i sentimenti della sua più profonda gratitudine per la prova di stima e di affetto che gli hanno dato chiamandolo ad assumere la carica di Presidente ed esprime il fervido voto di poter contare, nell'espletamento del suo ufficio, sulla preziosa collaborazione di tutti i Colleghi, Nazionali, Corrispondenti e Stranieri.

Comunica poi la triste notizia della morte del Socio Corrispondente Beppo Levi, iscritto alla Categoria I, Sezione Matematica, deceduto il 28 agosto 1961 a Rosario (Argentina) ed eleva alla memoria dell'illustre Matematico un pensiero di reverente omaggio.

Informa quindi la Classe che mercoledì 22 corrente il Collega Malquori commemorerà a Napoli, per iniziativa di quell'Università e della Società Nazionale di Scienze, Lettere e Arti, il compianto Presidente Francesco Giordani e assicura che interverrà personalmente alla suddetta cerimonia in rappresentanza dell'Accademia.

Il Presidente Cassinis comunica poi che Francesco Giordani sarà prossimamente commemorato anche nella sede accademica dal Socio Caglioti, in una solenne cerimonia indetta dai Lincei d'intesa con il Consiglio Superiore della P. I. e con il Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Il Presidente comunica che nelle ultime elezioni sono stati eletti i seguenti nuovi Soci:

Soci Nazionali: Carlo Cappelletti, Domenico Marotta, Giuseppe Moruzzi e Alessandro Rossi-Fanelli.

Soci Corrispondenti: Carlo Arnaudi, Mario Benazzi, Marcello Conversi, Fausto Lona, Enzo Martinelli, Antonio Marussi e Luigi Panizzi.

Soci Stranieri: Erich Kähler, Jan Hendrich Oort, Pierre Antoine Tardi, Jean Casimir H. H. Roche e Donald Dexter van Slyke.

A tutti gli eletti il Presidente dà un augurale benvenuto ed esprime loro le più vive felicitazioni.

COMUNICAZIONI VARIE

Il Presidente porge il cordiale saluto della Classe e suo personale al prof. Stefan Bergman, della Stanford University, e al prof. Douglas Derry, della Università di Vancouver, presenti all'adunanza.

Comunica quindi che il Collega Pensa, con una lettera indirizzata al Cancelliere, ha informato l'Accademia che la raccolta dei fondi per l'istituenda Fondazione Golgi ha già superato gli otto milioni e mezzo e raggiungerà, in un prossimo futuro, l'importo totale di oltre nove milioni.

Il Socio Pensa si è riservato di trasmettere, non appena possibile, le suddette disponibilità finanziarie all'Accademia, in modo che la stessa possa iniziare le pratiche per l'erezione in Ente Morale della citata Fondazione.

Il Presidente, certo di interpretare gli unanimi sentimenti della Classe, formula un vivo ringraziamento per il Socio Pensa che, con il Collega Pupilli, è stato l'animatore della nobile iniziativa intesa a onorare il grande nome di Camillo Golgi.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Togliatti presenta il III volume delle « Opere » di Corrado Segre, con le seguenti parole:

« Ho l'onore di presentare all'Accademia il terzo volume delle « Opere » di Corrado Segre, pubblicato a cura dell'Unione matematica italiana e col contributo del Consiglio nazionale delle ricerche; negli anni scorsi avevo presentato i primi due volumi. Nel primo volume erano state raccolte le Note e Memorie dell'A. riguardanti più particolarmente la geometria algebrica; nel secondo volume si erano invece riunite le Note e Memorie riferentisi alla geometria differenziale e quelle sulla teoria degli enti iperalgebrici. In questo terzo volume viene iniziata la pubblicazione di tutti gli altri lavori dell'A., riguardanti prevalentemente la geometria proiettiva. La pubblicazione è fatta in ordine cronologico; essa inizia quindi con le ricerche di C. Segre sulla teoria delle quadriche in uno spazio ad un numero qualunque di dimensioni e

sulla geometria della retta e delle sue serie quadratiche, lavori che hanno costituito la poderosa dissertazione di laurea dell'A. Gli altri lavori contenuti in questo volume sono in buona parte applicazioni delle teorie sviluppate nei due lavori sopracitati; tra di essi una Memoria sulla classificazione delle superficie del 4° ordine dello spazio ordinario con una conica doppia; questa classificazione, ed altre che si possono trovare in questo stesso volume, sono basate, come è ben noto, sulla teoria dei divisori elementari di un fascio di forme quadratiche, dovuta al Weierstrass, e sulle condizioni algebriche che se ne traggono per l'identità proiettiva di due fasci di forme quadratiche. Seguirà un quarto ed ultimo volume, nel quale saranno pubblicati i lavori rimanenti di geometria proiettiva insieme con un gruppo di altri lavori di carattere vario ».

Il Socio Desio presenta due sue memorie rispettivamente dal titolo « Il cretaceo fra il Karakorum e l'Hindu Kush (Asia Centrale) » e « Resti glaciali quaternari nelle valli Panjkora, Chithal e Swat (Pakistan Nord-Occidentale) », una terza memoria, redatta in collaborazione con il Collega Marussi, intitolata « On the Geotectonics of the Granites in the Karakorum and Kindu Kush Ranges (Central Asia) » e un quarto lavoro, in collaborazione con lo stesso Marussi e con M. Caputi, dal titolo: « Glaciological research of the Italian Karakorum Expedition 1953-1955 ».

Le suddette memorie, nelle quali sono esposti i risultati scientifici ottenuti dalla spedizione italiana al Karakorum (1953-1955), trattano della struttura dei graniti del Karakorum e dell'Hindu Kush, della stratigrafia del Cretaceo interposto tra le due catene, nonché delle ricerche glaciologiche condotte dalla Missione, su alcuni dei maggiori ghiacciai esistenti nella catena del Karakorum e particolarmente sui ghiacciai Baltoro e Kuthiah.

Il predetto Socio Desio presenta poi una sua memoria dal titolo « Ricostruzioni geologiche nell'Afghanistan » e un'altra di C. Rossi Ronchetti e N. Fantini Sestini su « La fauna giurassica di Karkar (Afghanistan) ». Nel primo di tali lavori, dopo la descrizione dal punto di vista geologico di alcuni itinerari percorsi dall'autore nel 1955 in territorio afgano, sono riassuntivamente illustrati e commentati i principali terreni incontrati in quel territorio ed esposti alcuni problemi relativi alle rocce endogene e metamorfiche nonché altri riguardanti la tettonica. La seconda memoria, dedicata allo studio paleontologico di un certo numero di fossili raccolti nell'affioramento giurassico di Karkar da L. F. Rosset e da questi donati al prof. Desio, costituisce la prima documentazione paleontologica relativa al giurassico marino dell'Afghanistan.

L'oratore presenta quindi una sua memoria di geologia applicata dal titolo « Lineamenti geologici dei serbatoi e dei terreni di fondazione delle dighe », nella quale tratta dei fattori litologici, tettonici, geomorfologici e idrogeologici, che costituiscono elementi di importanza fondamentale per la scelta delle località adatte per la costruzione dei serbatoi.

Il Socio Desio presenta infine una serie di numerose memorie di suoi collaboratori.

Alcuni di tali studi sono dedicati a ricerche stratigrafiche e micropaleontologiche sul Langhiano nelle Langhe, effettuate singolarmente o in colla-

borazione da I. Premoli Silva, M. B. Cita e R. Gelati, mentre un secondo gruppo riguarda quattro studi paleontologici e geologici su parte delle Alpi Retiche e dell'Alta Valtellina, tre dei quali dovuti a R. Pozzi e uno allo stesso autore in collaborazione con A. Giorcelli.

Un terzo gruppo comprende alcune memorie paleontologiche sul Trias in Lombardia, sul Paleocene di Paderno d'Adda, sui Foraminiferi della Valle di Non e sulla fauna oligocenica del territorio di Ovada, rispettivamente di C. Rossi Ronchetti, di H. M. Bolli e M. B. Cita, di N. Fantini Sestini, nonché uno studio geologico di G. Pasquarè sulla tettonica del massiccio cristallino savonese.

Il Presidente ringrazia i Colleghi che hanno presentato opere in omaggio all'Accademia e si compiace poi vivamente con il prof. Desio per la sua feconda attività scientifica e per quella dei suoi collaboratori, tra i quali è lieto di annoverare il nuovo Socio Marussi che oggi, per la prima volta, è presente all'Accademia.

Il Presidente comunica quindi che, durante il periodo estivo, sono usciti i fascicoli nn. 4, 5 e 6 dei Rendiconti, relativi ai mesi di aprile, maggio e giugno, nonché il fascicolo 1-2 che comprende il 1° bimestre delle ferie accademiche (luglio-agosto) e desidera porgere un sincero ringraziamento ai Soci per gli importanti e numerosi contributi da loro dati e ai Segretari Accademici per l'appassionata solerzia con la quale curano la stampa degli Atti.

Il Segretario Accademico presenta le opere inviate in omaggio all'Accademia.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note, per la pubblicazione nei Rendiconti, i Soci Carobbi, Finzi, Solaini, Boaga, Segre, E. Bompiani, G. B. Dal Piaz, Bonino, Quilico, Caglioti, Margaria, Desio e Picone.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

CARRARO F. - Condizioni tettoniche del Complesso Subbrianzonese nella regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte tra Pontebernardo e Sambuco (pres. dal Socio GB. DAL PIAZ).

CARRARO F. - Tettonica del Complesso Brianzonese nella regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebernardo e Sambuco (pres. dal Socio GB. DAL PIAZ).

CONGRESSI

Il Socio Perucca riferisce sulla partecipazione sua e dei suoi collaboratori alla Conferenza IMEKO II, svoltasi a Budapest dal 25 giugno al 1° luglio c. a.

La relazione del Socio Perucca sarà integralmente pubblicata nel fascicolo dei Rendiconti.

Il Presidente ringrazia il Collega Perucca ed esprime il suo più vivo compiacimento per il fatto che l'Accademia, a mezzo dell'illustre Socio, abbia potuto partecipare all'importante manifestazione, recandovi contributi che hanno fatto onore alla scienza italiana.

Relazione del Socio E. PERUCCA sulla partecipazione sua e di suoi Collaboratori alla Conferenza IMEKO II (Budapest 25 giugno - 1° luglio 1961).

Riferisco brevemente sulla II Conferenza Internazionale di Metrologia (IMEKO II; zweite internationale Konferenz für Messtechnik) alla quale ho partecipato, come già alla I^a IMEKO del 1958, con l'ambito incarico di rappresentare l'Accademia Nazionale dei Lincei.

La nuova Conferenza si è tenuta anch'essa a Budapest nei giorni suindicati ed è stata caratterizzata da quella intensa attività che accompagna i simposi scientifici quando vi convergono molte centinaia di studiosi anche se il tema viene delineato in modo da limitarsi ad un solo capitolo della Fisica.

Si deve necessariamente assistere a un numero ristretto di comunicazioni scelte parsimoniosamente, lasciando più profonda conoscenza degli argomenti allo studio degli atti della Conferenza dopo la loro pubblicazione.

Fortunatamente il volume dei sommari delle comunicazioni scientifiche accettate dalla IMEKO II ha visto la luce in tempo utile (qualche settimana prima dell'inizio della Conferenza), e ha costituito guida preziosa per ben dosare la propria presenza alle varie sezioni di lavoro.

Come per la IMEKO I, ai lavori del simposio di Metrologia si è affiancata una esposizione di apparecchi di misura presentati da numerose ditte costruttrici sia ungheresi sia estere.

La visita a questa esposizione mi è stata particolarmente proficua, come dirò fra breve, ma il mio primo interesse è andato e va al valore scientifico del simposio.

Questo non è certo da meno di quello relativo alla IMEKO I.

Le comunicazioni scientifiche presentate allora furono raccolte in cinque volumi di formato non grande, ma sostanziosi, usciti insieme nel settembre 1959.

Si può assicurare che cosa analoga avverrà questa volta.

Per importanza internazionale l'IMEKO II ha nettamente superato la primogenita.

Questo esito, questa crescente autorità della IMEKO, premiano le cure ininterrotte che, iniziate alla stessa data di chiusura della IMEKO I, sono state dedicate ad organizzare la II.

Infaticabile deus ex machina di entrambe è stato il dott. György Striker, professore alla Università Tecnica di Budapest e Segretario generale del Comitato Internazionale preparatorio delle IMEKO.

Ecco un raffronto significativo. Alla IMEKO I ⁽¹⁾ furono attivi nella presentazione delle relazioni scientifiche quindici Stati, di cui sette entro Cortina ed otto fuori Cortina.

Alla IMEKO II praticamente lo stesso numero di comunicazioni fu presentato, ma provennero da ventuno Stati, sette entro Cortina e quattordici fuori.

Al simposio furono rappresentati ventiquattro Stati, ventiquattro Organizzazioni scientifiche nazionali (come ad esempio l'Accademia Nazionale dei Lincei), sedici Organizzazioni scientifiche internazionali (quale ad esempio l'Unione Internazionale di Fisica pura e applicata).

Cinque studiosi italiani, presenti al simposio, sui sette iscritti, presentano altrettante relazioni.

È accaduto, come circostanza occasionale, che queste cinque relazioni provenissero tutte da Torino, ma soltanto verso tre di esse sento in modo più o meno intenso animo paterno.

Se si esclude uno Stato che ebbe un solo iscritto alla conferenza e questi ha presentato una sua comunicazione sì che il rapporto numero di comunicazioni/numero di iscritti fu 1/1, è l'Italia a seguire subito dopo col rapporto più alto è cioè 5/7, tra numero di comunicazioni presentate e numero di aderenti alla Conferenza.

Per quanto insidiosa sia la statistica, questa è un fatto che mi piace sottolineare.

Ed a me, rappresentante dell'Accademia Nazionale dei Lincei, è stato dato posto nel Consiglio di presidenza dell'IMEKO II, a me è stato chiesto un saluto all'IMEKO durante il banchetto ufficiale. Questo saluto si è aggiunto a quello di qualche altro esponente e vorrei dire che il compiacimento da me espresso per l'opera svolta dalla IMEKO ha avuto la particolare sincerità di chi aveva potuto ammirare il progresso della organizzazione dal I al II Convegno e la costante simpatia in tutte le occasioni rivolta a noi italiani dagli ungheresi.

Su invito personale del Comitato Esecutivo, ho preso parte - infine - ad una riunione di rappresentanti di varie Organizzazioni scientifiche nazionali, presente la stampa, ove, in sostanza, la discussione ha toccato il problema della utilità di Società di Metrologia nazionali sia allo scopo di dare impulso agli studi in questa scienza, sia per facilitare il coordinamento tra le attività industriali dirette alla costruzione di apparecchi di misura.

Non ho nascosto un certo mio scetticismo sulla utilità di una tale Società in Italia. Ma sono pronto a ricredermi se i fatti mi dessero torto.

Un commento desidero fare alla mia visita alla Esposizione degli apparecchi di misura, affiancata alla IMEKO II.

(1) Vedi mia Relazione in « Ric. Scient. », 29, p. 589 (1959); alla IMEKO I sono stato rappresentante dell'Accademia dei Lincei ed anche del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

I dati indicati in questo testo sono dedotti da documenti in mie mani, ma non sono ufficiali.

Ne ho ricavato due conoscenze aventi per me una grande importanza. L'una riguarda la realizzazione compiuta dalla VEB Zeiss allo scopo di dare agli studiosi un microscopio speciale per la misura delle tracce nucleari nelle emulsioni; in questo apparecchio il tavolino porta-oggetto vi è dotato di un puro movimento di traslazione con una perfezione non ancora altrimenti raggiunta; orbene, io ero da tempo alla ricerca di una realizzazione del genere a me necessaria per soddisfacentemente utilizzare certi dispositivi interferometrici esistenti nel mio Istituto.

L'altra conoscenza ha per me un valore molto personale: alla Esposizione IMEKO 1961 l'Institut für Gerätebau della Deutsche Akademie der Wissenschaften di Berlino ha presentato la costruzione di un elettrometro «statico» dotato di una sensibilità pari a un intervallo di scala al 0,01 V e con una capacità elettrostatica di circa $60 \cdot 10^{-12}$ F; ebbene nel 1938 ho descritto e costruito un elettrometro «statico» su di un principio non sostanzialmente diverso, che realizza la sensibilità pari a un intervallo di scala al 0,001 V con pari prontezza e, credo, con pari robustezza; inoltre la capacità elettrostatica del mio apparecchio è di sol qualche 10^{-12} F.

L'elettrometro da me descritto è fabbricato da un artigiano di Torino ed è abbastanza diffuso in Italia e qualche poco anche all'estero. Certo né io né questo artigiano vorremo competere con la organizzazione della Deutsche Akademie; ma il fatto mi ha dato qualche soddisfazione.

Non insisto più sulla Esposizione che ha avuto per oggetto principalmente apparecchi elettronici di notevole impiego scientifico o anche industriale.

Pongo qui per ultimi alcuni cenni specifici a carattere scientifico sulle relazioni presentate al simposio.

Queste relazioni sono state divise in dodici sezioni come fu anche per l'IMEKO I; qualche sezione ne contenne poche, come ad esempio la sezione (210) sui principi della metrologia e sulla terminologia, la sezione (211) sulla teoria e sul progetto di apparecchi di misura, la sezione (212) sulla tecnologia e l'organizzazione di una officina di produzione di strumenti di misura e, infine quella (213) sulle applicazioni generali dell'elettrotecnica negli strumenti di misura.

Furono invece molto piene la sezione (214) sulla delimitazione tra strumenti di misura ed automazione e quasi tutte le sei sezioni (221, 223, 224, ... 227) dedicate alla descrizione di nuovi apparecchi di misura.

Le relazioni italiane che posso dire maturate nel mio Istituto sono state le tre seguenti:

Sez. 210 - A. Portalupi, *L'unification dans la terminologie concernant les instruments de mesure*;

Sez. 210 - E. Perucca, *Méditations métrologiques*;

Sez. 227 - C. P. Galotto e F. Demichelis, *Construction and calibration of a photoneutron standard*.

Sono state elaborate nell'Istituto Nazionale di Metrologia del C.N.R. le seguenti altre due relazioni:

Sez. 221 - A. Bray, *The recovery of resistance strain gauges*;

Sez. 221 - G. Ruffino, *Interferometric dilatometer*.

Mi limiterò ad un cenno sulle prime tre.

A. PORTALUPI (Sez. 210), ha riferito sul breve Dizionario (un po' meno di cento termini) per gli strumenti di misura; è il frutto di un lavoro lungo, tenace e sottile, compiuto da Commissione apposita nominata presso uno degli Enti Federati della U.N.I. l'UNIPREA, e l'estensore ne è stato appunto il Portalupi. Moltissime sedute di comitato, diluitesi in circa un triennio, sono state richieste da questo lavoro accuratissimo.

È stato interessante renderlo noto in campo internazionale, e allo IMEKO II altre due comunicazioni ci sono anche state sulla necessità di una nomenclatura tecnico-scientifica internazionale.

Invero da qualche decennio si affermano questi dizionari tecnico-scientifici specializzati per l'uno o l'altro settore, aventi deciso carattere internazionale e spesso elaborati col più elevato spirito critico scientifico. Tra i più noti sono da ricordare il Vocabolario della Commission Electrotechnique Internationale e quello della Commission Internationale de l'Eclairage.

Io vedo in tutti questi dizionari altrettanti sforzi per stabilire, ed in campo internazionale, una corrispondenza biunivoca tra il concetto ben definito e il termine che lo individua nelle varie lingue aventi portata scientifica. Trattasi dunque di un lavoro che a mio parere ha un contenuto intellettuale non inferiore a quello che ha condotto molte accademie ad interessarsi del dizionario sul piano letterario. Vi è questa volta in più l'aspetto internazionale.

Siamo, però, ancor lontani da un dizionario scientifico-tecnico abbastanza completo almeno in ciascuna scienza.

Eppure a me sembra che una tale realizzazione sia la premessa indispensabile perché quella « traduzione meccanica », che già scalda le speranze di un certo numero di studiosi, si liberi dalle nebbie dell'utopia.

Comunque il contributo del Portalupi è da sottolineare. A mio parere l'osso più duro si incontrerà quando sarà tentata la biunivocità internazionale non più per sostantivi o attributi tecnico-scientifici, ma nel settore dei verbi e della loro sintassi.

E. PERUCCA (Sez. 210), col titolo sibillino di *Méditations métrologiques*, ha semplicemente svolto un ampio commento alle « risoluzioni » approvate dalla XI Conferenza Generale dei Pesi e Misure tenutasi a Parigi nell'ottobre scorso. Su quasi tutti i punti egli esprime il più vivo consenso, ma non mancano parecchi commenti dettati dalla speranza che la metrologia internazionale superi ancora taluni scogli dovuti al vecchio empirismo imperante; sono scogli che le impediscono ancora di costituire un edificio altrettanto semplice quanto logico, di raggiungere quindi la massima utilità.

C. F. GALOTTO e F. DEMICHELIS (Sez. 227). Il primo, non presente personalmente alla IMEKO, ha recentemente realizzato, presso i laboratori di ricerca della Fiat a Torino, una sorgente campione di neutroni che si di-

stingue per essere dotata di isotropia nello spazio e di costanza più che soddisfacente nel tempo.

Ma questa sorgente né è pura nel senso che l'emissione di neutroni è accompagnata da un numerosissimo corteo di fotoni né è monocromatica, anzi le emissioni sia di neutroni sia di fotoni sono energeticamente piuttosto complesse; la professoressa F. Demichelis, relatrice a Budapest sulla ricerca ha riferito sugli studi svolti ma ancora in corso, per rendere tale sorgente più favorevole all'impiego pratico.

In conclusione, mentre direi che la partecipazione dell'Italia a questa IMEKO II ha raggiunto un livello di molto superiore a quello alla IMEKO I livello che per il momento direi soddisfacente, io desidero ringraziare vivamente l'Accademia dei Lincei, in particolare la presidenza nella persona del prof. Vincenzo Arangio-Ruiz, che ha reso possibile la mia partecipazione ad un Convegno che riguarda un settore della Fisica a me caro, e mi ha dato l'onore di portare laggiù il nome ben noto e ammirato della nostra Accademia Nazionale.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta dell'11 novembre 1961

- ALBANESE Maria Pia. — Vedi: BOLOGNARI Arturo, ALBANESE Maria Pia e DONATO A.
- ALBANESE Maria Pia e BOLOGNARI Arturo. — *Rapporto tra dimensioni nucleari e numero dei granuli nucleolonemali negli ovociti di «Bufo vulgaris»* Laur. Estr. da «Zeitschrift für Mikroskopisch - Anatomische Forschung», vol. LXVI, 1960, n. 4.
- *Ulteriori dati volumetrici sull'ipofisi dell'«Engraulis» del lago verde di Oliveri.* Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1960, fasc. 1.
- AMOROSO Luigi. — *Si livellano i valori azionari al saggio di interesse di mercato?* Estr. da «Economia Internazionale», vol. XIV, 1961, n. 2.
- ANTONI Giuseppe. — *Le Formule di Lorentz-Einstein.* Terni, Edizioni Thyrsus, 1960. Pp. 85, in-8° (Quaderni di Fisica, s. 1ª, n. 2).
- BEZSONOV A. I. — *Izbrannye trudy.* Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1960. Pp. 256, in-8°, con tavv.
- BOLLI Hans M. e CITA Maria Bianca. — *Globigerine e Globorotalie del Paleocene di Paderno d'Adda (Italia).* Estr. da «Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia», vol. LXVI, 1960, n. 3.
- *Upper Cretaceous and Lower Tertiary planktonic Foraminifera from the Paderno d'Adda section, northern Italy.* Estr. da «Reports of the International Geological Congress», Sessione XXI, 1960, pt. V: «Proceedings of Section 5».
- BOLOGNARI Arturo. — *Aspetti citochimici dell'apparato nucleolare degli ovociti di «Patella coerulea».* Estr. da «Rivista di Istochimica Normale e Patologica», vol. V, 1959, fasc. 6.
- BOLOGNARI Arturo. — *Aspetti del nucleolo di cellule normali e patologiche.* Estr. da «Experientia», vol. XVI, 1960, n. 8.
- *Aspetti strutturali e citochimici dell'apparato nucleolare degli ovociti in accrescimento di «Patella coerulea»* L. Estr. da «Acta Histochemica», vol. VIII, 1959.
- *L'azione della ribonucleasi sul nucleolo degli ovociti in accrescimento dei molluschi.* Estr. da «Rivista di Istochimica Normale e Patologica», vol. IV, 1958, fasc. 5.
- *Caratteri ultrastrutturali dell'apparato nucleolare degli ovociti di «Patella coerulea»* L. durante il loro accrescimento. Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. IV, 1957-58, fasc. 3-4.
- *La causa di errore sulla Feulgen-positività endonucleolare.* Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXVI, 1960, fasc. 12.
- *La cellula dei tumori con particolare riferimento agli ovociti e agli embrioni testicolari.* In «Addenda: Primi risultati sulla aggregazione di particelle proteiche indotta artificialmente nella cellula tumorale. Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1960, fasc. 3-4.
- *Esperienze con enzimi sui nucleoli degli ovociti in accrescimento di «Mytilus galloprovincialis»* Lam. e di «Patella coerulea» L. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXV, 1959, fasc. 1.
- *Osservazioni al microscopio elettronico sui globuli purinici del corpo bianco di «Octopus Vulgaris»* Lam. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXV, 1959, fasc. 1.

- BOLOGNARI Arturo. — *Osservazioni al microscopio elettronico sui globulivitellini degli ovociti dei molluschi e degli echinodermi*. Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1960, fasc. 1.
- *Osservazioni al microscopio elettronico sul condrioma e sulle granulazioni acidofile e basofile delle cellule del corpo bianco dei Molluschi Cefalopodi*. Estr. da «Bollettino di Zoologia», vol. XXVI, 1959.
- *Osservazioni al microscopio elettronico sulla formazione del vitello negli ovociti di «Patella coerulea» L. con qualche considerazione sulle granulazioni ribonucleoproteiche del citoplasma e sull'apparato del Golgi*. Estr. da «Bollettino di Zoologia», vol. XXV, 1958.
- *Osservazioni al microscopio elettronico sull'azione della ribonucleasi sulle cellule del carcinoma di W. Walker*. Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1960, fasc. 1.
- *Osservazioni sull'apparato nucleolare di «Patella coerulea» L. durante il corso dell'accrescimento ovocitario*. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXIV, 1958, fasc. 6.
- *Processi vitellogenetici di «Aplysia depilans» L. osservati al microscopio elettronico con ulteriori considerazioni sull'apparato del Golgi*. Estr. da «Bollettino di Zoologia», vol. XXV, 1958.
- *Qualche precisazione sul corpo bianco dei molluschi cefalopodi*. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXVI, 1960, fasc. 1.
- *Recenti vedute sulla struttura, sull'ultrastruttura, sullo stato fisico-chimico e sulle attività funzionali del nucleolo*. Estr. da «Archivio Zoologico Italiano», vol. XLIV, 1959.
- *Struttura ed ultrastruttura del nucleolo degli ovociti del Riccio di mare («Paracentrotus lividus»)*. Estr. da «Bollettino di Zoologia», vol. XXVI, 1959, fasc. 2.
- *Su alcuni aspetti strutturali ed ultrastrutturali delle cellule tumorali con particolare riferimento al carcinoma di Walker*. Estr. da «Biologica Latina», vol. XII, 1959, fasc. 4.
- *Su alcuni problemi attuali di cariologia normale e patologica*. Estr. da «Atti della Società Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1960, fasc. 1.
- BOLOGNARI Arturo. — *Sui caratteri ultrastrutturali dei nucleoli degli ovociti in accrescimento di alcune specie di molluschi*. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXV, 1959, fasc. 9.
- BOLOGNARI Arturo. — Vedi: ALBANESE Maria Pia e BOLOGNARI Arturo.
- BOLOGNARI Arturo e CALAPAJ G. G. — *Ternica per la messa in evidenza al microscopio elettronico dell'azione della ribonucleasi sulle ultrastrutture citoplasmatiche granulari degli ovociti di «Patella coerulea» L.* Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXV, 1959, fasc. 7.
- BOLOGNARI Arturo, ALBANESE Maria Pia e DONATO A. — *Sull'impiego del cloruro di platino come sostanza di impregnazione*. Estr. da «Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale», vol. XXXV, 1959, fasc. 13.
- BRAGARD Lucien. — *Recherches sur le Géoïde*. Liège, Université de Liège, Faculté des Sciences, 1958. Pp. 204, in-8°, con figg.
- BYKOVA E. V. — *Foraminifery Karadoka Vosto'nogo Kazahstana*. Alma-Ata, Izdat'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 119, in-8°, con figg.
- CALAPAJ G. G. — Vedi: BOLOGNARI Arturo e CALAPAJ G. G.
- CAPUTO Michele. — Vedi: DESIO Ardito, MARUSSI Antonio e CAPUTO Michele.
- CASSINIS Gino. — [Discorso]. 1° Centenario dell'Unità d'Italia. Manifestazione del Consiglio Comunale di Milano, 23 marzo 1961. S. n. t. Pp. 15, in-4° (In ciclostile).
- *Parole del Sindaco*. Milano, 25 aprile 1961. S. n. t. Pp. 13, in-4° (In ciclostile).
- *Vito Volterra fondatore del Consiglio Nazionale delle Ricerche*. Estr. da «La Ricerca Scientifica», [s. 2ª], vol. I, 1961, n. 1.
- CIGNI Ugo. — Vedi: CONTINI Remo e CIGNI Ugo.
- CITA Maria Bianca. — Vedi: BOLLI Hans M. e CITA Maria Bianca.
- CITA Maria Bianca e GELATI Romano. — *Globoquadrina langhiana n. sp. del Langhiano-tipo*. Estr. da «Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia», vol. LXVI, 1960, n. 2.

- CITA Maria Bianca e PALMIERI V. — *Prima segnalazione in Italia dei generi di foraminiferi « Aragonia » Finlay e « Clavigerina » Bolli, Loeblich e Tappan*. Estr. da « Bollettino della Società Paleontologica Italiana », vol. I, 1960, n. 1.
- e PREMOLI SILVA Isabella. — *Globigerina bollii, nuova specie delle Langhe*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia », vol. LXVI, 1960, n. 1.
- *Pelagic Foraminifera from the type Langhian*. Estr. da « Reports of the International Geological Congress », Sessione XXI, 1960, pt. XXII: « Proceedings of the International Paleontological Union ».
- COLLARI Salvatore. — *L'assistenza antituberculare*. Roma, Istituto Italiano di Medicina Sociale, 1961. Pp. 51, in-8° (Argomenti di Medicina Sociale, 18).
- COLONNETTI Gustavo. — *La parificazione dei titoli di studio universitarii nel quadro della futura unità culturale*. Congresso Internazionale Universitario. Torino, 28 luglio 1961. Torino, Tipografia Lorenzo Rattero, 1961. Pp. 8, in-8°.
- *Relazione del Presidente ... alla chiusura del secondo anno del corso di specializzazione in metrologia dell'O.R.S.A., S. p. A., Istituto Superiore di Tecnologia*. Torino, 7 luglio 1961. Torino, Tipografia Lorenzo Rattero, s. a. Pp. 11, in-8°.
- COMUNITÀ EUROPEA DELL'ENERGIA ATOMICA. EURATOM. LA COMMISSIONE. — *Quarta relazione generale sull'attività della Comunità (Aprile 1960 - Marzo 1961) 18 maggio 1961*. S. I., Servizio Pubblicazioni delle Comunità Europee, 1961. Pp. 188, in-8° (Documento n. 25, 1961-62).
- CONTINI Remo. — *Methods of exploitation of geothermal energy and the equipment required*. [Memoria]. United Nations Conference of New Sources of Energy. 24 May 1961. S. n. t. Pp. 18, in-4°, con figg. (In litografia).
- CONTINI Remo e CIGNI Ugo. — *Air drilling in geothermal bores*. [Memoria]. United Nations Conference of New Sources of Energy. 23 May 1961. S. n. t. Pp. 17, in-4°, con figg. (In litografia).
- CONVEGNO (VI) DI IDRAULICA E COSTRUZIONI IDRAULICHE DELL'UNIVERSITÀ DI PADOVA - CENTRO VENETO DI RICERCHE IDRAULICHE DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE. PADOVA, 25-27 MAGGIO 1959. — [Atti]. Milano, Società Editrice Riviste Industrie Elettriche, 1960. Pagine varie, in-4°, con figg.
- CONVEGNO PER LE CELEBRAZIONI DEL CINQUANTENARIO DELLA MORTE DI G. V. SCHIAPARELLI. MILANO, 1-3 OTTOBRE 1960. — Atti. Milano, Istituto Lombardo, Accademia Scienze e Lettere, Osservatorio Astronomico di Brera, 1960. Pp. 230, in-8°.
- DESIO Ardito. — *Il Cretaceo fra il Karakorum e l'Hindu Kush (Asia Centrale)*. Estr. da « [Relaciones del] Congreso Geológico Internacional », Sessione XX, 1956, Sezione VII: « Paleontología, Taxonomía y Evolución ».
- *Lineamenti geologici dei serbatoi e dei terreni di fondazione delle dighe*. Estr. dalla pubblicazione: « Le dighe di ritenuta degli impianti idroelettrici italiani » (Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano. Pubblicazioni, s. G, n. 142).
- *Resti glaciali quaternari nelle valli Panjkora, Chithal e Swat (Pakistan Nord-Occidentale)*. Estr. da « Bollettino del Comitato Glaciologico Italiano », s. 2ª, 1959-1960, pt. I, n. 9.
- *Ricognizioni Geologiche nell'Afghanistan*. Estr. da « Bollettino della Società Geologica Italiana », vol. LXXIX, 1960, n. 3.
- DESIO Ardito e MARUSSI Antonio. — *On the Geotectonics of the Granites in the Karakorum and Hindu Kush Ranges (Central Asia)*. Estr. da « Reports of the International Geological Congress », Sessione XXI, 1960, pt. II: « Proceedings of Section 2 ».
- MARUSSI Antonio e CAPUTO Michele. — *Glaciological research of the Italian Karakorum Expedition 1953-1955*. Milano, Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano, 1961. Pp. 9, in-8°, con figg. (Pubblicazioni, s. G, n. 143).
- DONATO A. — Vedi: BOLOGNARI Arturo, ALBANESE Maria Pia e DONATO A.
- FANTINI SESTINI Nerina. — *La fauna oligocenica dei dintorni di Ovada (Alessandria)*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia [e Stratigrafia] », vol. LXVI, 1960, n. 3.
- FANTINI SESTINI Nerina. — Vedi: ROSSI RINCHETTI Carla e FANTINI SESTINI Nerina.
- FENDERL Ettore. — *Storie di piccoli e grandi miracoli dei quali ultimi, uno è descritto nel « Contributo alla Storia dei primordi*

- dell'Èra Atomica», già pubblicato nel settembre 1955. Vittorio Veneto, Tip. Paludetti, 1960. Pp. 24, in-4°, con figg.
- GELATI Romano. — Vedi: CITA Maria Bianca e GELATI Romano.
- GHIRARDELLI Elvezio. — *L'apparato riproduttore femminile nei Chetognati*. Estr. da «Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei XL», s. 4^a, vol. X, 1959.
- *Contribution à la connaissance de la biologie du merlu («Merluccius Merluccius» L.) en moyenne Adriatique*. Estr. da «Débats et Documents Techniques», 1959, n. 5 (Document Technique, n. 69).
- *Habitat e biologia della riproduzione nei Chetognati*. Estr. da «Archivio di Oceanografia e Limnologia», vol. XI, 1959, fasc. 3.
- *Osservazioni preliminari sulla corona ciliata in «Spadella cephaloptera» Busch («Chaetognatha»)*. Estr. da «Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei», Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, s. 8^a, vol. XXV, 1958, fasc. 1-2.
- *Osservazioni sulla corona ciliata nei Chetognati*. Estr. da «Bollettino di Zoologia», vol. XXVI, 1959, fasc. 2.
- *Osservazioni sulla deficienza dei poteri rigenerativi nei Chetognati. Considerazioni sui rapporti fra produzione agamica e determinazione del ceppo germinale*. Estr. da «Atti dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna», Classe di Scienze Fisiche, s. 11^a, t. VI, 1959.
- *La pêche des mollusques céphalopodes et leur importance biologique et économique*. Rome, FAO, VI Session, 22-28 settembre 1960. Pp. 5, in-4° (Document Technique, n. 40) (In ciclostile).
- *La rigenerazione in «Spadella Cephaloptera» Busch: influenza del capo sulla rigenerazione della regione caudale*. Estr. da «Rivista di Biologia», vol. L (n. s., vol. X), 1958, fasc. 2.
- *La struttura delle pinne e la istogenesi rigenerativa in «Spadella cephaloptera» Busch*. Estr. da «Pubblicazioni della Stazione Zoologica. Napoli», vol. XXXI, [1959-60].
- GIORCELLI A. — Vedi: POZZI Renato e GIORCELLI A.
- GIORDANO Alfonso. — Vedi: KAUFMANN Eduard.
- GODEAUX J. — *Contributions à la connaissance des Thaliacés. (Pyrosome et Dolioletum). Embryogénèse et blastogénèse du complexe neural. Constitution et développement du stolom prolifère*. Estr. da «Annales de la Société Royale Zoologique de Belgique», t. LXXXVIII, 1957-58.
- HASELDEN G. G. — *Chemical engineering and its educational challenge*. An inaugural lecture. Leeds, Leeds University Press, 1961. Pp. 18, in-8°.
- INDIAN (THE) MATHEMATICAL SOCIETY. — *Golden Jubilee Commemoration Volume*. P. I. Estr. da «The Journal of the Indian Mathematical Society», vol. XXIV, 1960, nn. 1-2.
- INTERNATIONALER (XI.) KONGRESS FÜR ENTOMOLOGIE. WIEN, 17-25 AUGUST 1960. — *Verhandlungen*. Vol. III, Symposium 3: «Chemie der Insekten»; Symposium 4: «Chemische Verteilungsmechanismen bei Arthropoden». Pavia, Istituto di Entomologia Agraria dell'Università di Pavia, 1960. Pp. 293, in-8°, con figg. e tavv.
- ISMAGILOV M. I. — *Ekologija Landšaftnyh Gryzunov Betpak-Daly i južnogo Pribal'ha'*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahkoj SSR, 1961. Pp. 368, in-8°, con figg.
- KAUFMANN Eduard. — *Trattato di anatomia patologica speciale*. 11^a e 12^a ed. tedesca a cura di Martin Staemmler. 5^a ed. italiana diretta da Alfonso Giordano. Vol. I, pt. II. Milano, Casa Editrice Francescos Vallardi, 1961. Pp. XXIII-1131, in-8°, con figg.
- KOLOTLIN N. F., — *Deformacii gornyh i beregovyh sklonov v uslovijah sejsmičeskikh i selevyh rajonov Jugo Vostočnogo Kazachstana*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 155, in-8°, con figg.
- LIOTTA Giovanni. — *Osservazioni sullo Janus compressus F. (Cefo del pero) (Hym. Symph. Cephidae)*. Palermo, Istituto di Entomologia Agraria degli Studi e Osservatorio Regionale delle Malattie delle Piante, 1961. Pp. 16, in-8°, con tavv.
- LUYTEN Willem. — *A catalogue of 7127 stars in the northern hemisphere with proper motions exceeding 0."2 annually*. Printed with financial assistance from UNESCO. Minneapolis, The Lund Press, 1961. Pp. 81, in-8°.
- LUYTEN Willem. — Vedi: *Search (A) for faint blue stars*.

- MARUSSI Antonio. — Vedi: DESIO Ardito e MARUSSI A.
- Vedi: DESIO Ardito, MARUSSI Antonio e CAPUTO Michele.
- MASCHERPA Pietro. — *Alberico Benedicenti*. Estr. da « Archivio di Scienze Biologiche », vol. XLV, 1961, fasc. 2.
- *Alberico Benedicenti*. Estr. da « Atti e Memorie dell'Accademia di Storia dell'Arte Sanitaria », appendice alla « Rassegna di Clinica Terapia e Scienze Affini », s. 2^a, a. XXVII, 1961, n. 2.
- *Alberico Benedicenti*. Estr. da « Pagine di Storia della Medicina », a. V, 1961, n. 2.
- *Alberico Benedicenti (1866-1961)*. Estr. da « Archivio Italiano di Scienze Farmacologiche », s. 3^a, vol. XI, 1961, fasc. 1.
- *In memoriam. Alberico Benedicenti*. Estr. da « Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie », vol. CXXXII, 1961, fasc. 3-4.
- *Il laboratorio e l'attività scientifica e didattica negli anni 1958-1960*. Pavia, Industria Grafica Pavese, 1961. Pp. 16, in-8°.
- Medico (II) nella medicina sociale con particolare riguardo agli aspetti previdenziali ed assistenziali di essa*. Atti del Dibattito svoltosi l'8 novembre 1960 nel Salone d'onore del Circolo della Stampa di Milano a cura della Sezione Lombarda della Società Italiana di Medicina Sociale, 1961. Pp. 59, in-8° (Argomenti di Medicina Sociale, 19).
- MONNET Pierre. — *L'insolation. Sa mesure et son dosage. (Application pratique)*. Estr. da « Bulletin de la Société d'Études des Hautes Alpes », 1961, n. 53.
- MOSETTI Ferruccio. — *Procedimento per il calcolo della conducibilità termica del terreno dai dati di osservazione delle temperature a piccole profondità*. Estr. da « Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti », anno accademico 1959-60, Classe di Scienze Matematiche e Naturali, t. CXVIII.
- *Sulla distribuzione verticale della temperatura in una massa d'acqua. 1° contributo (in merito alla teoria del Termoclino)*. Estr. da « Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti », anno accademico 1959-60, Classe di Scienze Matematiche e Naturali, t. CXVIII.
- PALMIERI V. — Vedi: CITA Maria Bianca e PALMIERI V.
- PAOLELLA Alfredo. — *Irregolarità della condotta in età evolutiva. Problemi clinici, medico-sociali e medico-legali*. Roma, Istituto di Medicina Sociale, 1961. Pp. 156, in-8° (Collana di Studi sui Problemi Medico-Sociali, XLVIII).
- PARHON C. I. — *Opere alese*. Vol. IV: *Hipofiză, epifiză, suprarenale, pancreas, ovar și testicul*. București, Editura Academiei Republicii Populare Române, 1961. Pp. 637, in-8°, con tavv.
- PASQUARÈ Giorgio. — *Rapporti tettonici tra la « Serie di Montenotte » ed il « Massiccio Cristallino Savonese »*. Estr. da « Bollettino del Servizio Geologico d'Italia », vol. LXXXI, 1959, nn. 2-3.
- PORTMANN J.-P. — *Le quaternaire, ère géologique de l'homme*. Estr. da « Archives des Sciences », vol. XIII, 1960, fasc. 2.
- POZZI Renato. — *La fauna liassica dell'alta Valtellina (Alpi Retiche)*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia [e Stratigrafia] », vol. LXVI, 1960, n. 4 (Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano. Pubblicazioni, s. P, n. 111).
- *Rapporti tettonici fra le falde di Quaternals, Umbrail ed Ortles dalla Val Saliente alla Val Forcola (Alta Valtellina)*. Estr. da « Rendiconti dell'Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere », Classe di Scienze (A), vol. XCIV, 1960 (Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano. Pubblicazioni, s. G, n. 139).
- *Studio stratigrafico del Mesozoico dell'Alta Valtellina (Livigno - Passo dello Stelvio)*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia », vol. LXV, 1959, n. 1 (Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano. Pubblicazioni, s. G, n. 109).
- POZZI Renato e GIORCELLI A. — *Memoria illustrativa della carta geologica della regione compresa fra Livigno ed il passo dello Stelvio (Alpi Retiche)*. Estr. da « Bollettino del Servizio Geologico d'Italia », vol. LXXXI [1959], n. 1 (Istituto di Geologia, Paleontologia e Geografia Fisica dell'Università di Milano. Pubblicazioni, s. G, n. 131).
- PREMOLI SILVA Isabella. — *Le Buliminidae del Langhiano delle Langhe*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia [e Stratigrafia] », vol. LXVI, 1960, n. 4.

- PREMOLI SILVA Isabella. — Vedi: CITA Maria Bianca e PREMOLI SILVA Isabella.
- RIESZ Frédéric et SZ-NAGY Béla. — *Leçons d'analyse fonctionnelle*. Budapest, Académie des Sciences de Hongrie, 1952. Pp. 449, in-8°.
- RIMA Alessandro. — *Analisi periodale di due serie pluviometriche nel Cantone Ticino: San Gottardo (1908-1957) e Mosogno (1901-1957)*. Estr. da « Bollettino Mensile della Società Svizzera per l'Industria dei Gas e dell'Acqua Potabile », 1960, n. 9.
- *Considerazioni sul periodo undecennale dei fenomeni solari*. Estr. da « Geofisica e Meteorologia », vol. IX, 1961, nn. 1-2.
- *Contributo allo studio dei deflussi nella Svizzera Italiana*. Estr. da « Rivista Tecnica della Svizzera Italiana », 1958, n. 1 e 1959, nn. 1-2.
- *Contributo allo studio della pressione atmosferica nella Svizzera Italiana*. Estr. da « Rivista Tecnica della Svizzera Italiana », 1961, nn. 5, 6, 7.
- *Dei cicli climatici nella Svizzera Italiana*. Estr. da « Rivista Tecnica della Svizzera Italiana », 1959, nn. 9-10.
- *Intensità della pioggia nella città di Locarno. Legge delle intensità massime*. Estr. da « Wasser und Energiewirtschaft », 1959, n. 6.
- *Intensità della pioggia per Chiasso e dintorni. Legge delle intensità massime assolute (dedotta dalle registrazioni pluviografiche di Como)*. Estr. da « Rivista Tecnica Svizzera », 1961, n. 16.
- *Sulla correlazione tra osservazioni mensili solari e terrestri*. Estr. da « Bollettino della Società Ticinese di Scienze Naturali », a. LIV, 1960-61.
- RIUNIONE INTERNAZIONALE PER LA LOTTA BIOLOGICA CON FORMICHE DEL GRUPPO « FORMICA RUFA » E PER LA VISITA ALLA RISERVA NATURALE INTEGRALE DI SASSO FRATINO. — *Atti*. Pavia, Istituto di Entomologia dell'Università, 1960. Pp. 189, in-8°, con figg.
- ROGLIANO Giuseppe. — *L'Autostrada del Sole da Salerno a Reggio Cal. L'attraversamento della Provincia di Cosenza. Itinerari e geognostica dei terreni attraversati*. 2ª ed. Cosenza, Tipografia-Linotypia Eredi di Serafino, 1961. Pp. 193, in-8°, con tav.
- ROSSI RONCHETTI Carla. — *Il Trias in Lombardia (Studi geologici e paleontologici)*. II: *Cefalopodi ladinici del Gruppo delle Grigne*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia », vol. LXVI, 1960, n. 1.
- ROSSI RONCHETTI Carla e FANTINI SESTINI Nerina. — *La fauna giurassica di Karkar (Afghanistan)*. Estr. da « Rivista Italiana di Paleontologia [e Stratigrafia] », vol. LXVII, 1961, n. 2.
- SARÀ Michele. — *Aspetti e problemi di una ricerca sinecologica sui Poriferi del Golfo di Napoli*. Estr. da « Bollettino di Zoologia », vol. XXVII, 1960, fasc. 1.
- *Considerazioni sulla distribuzione ed ecologia dei Poriferi nelle grotte*. Estr. da « Annuario [dell']Istituto e Museo di Zoologia [dell']Università di Napoli », vol. XI, 1959, n. 2.
- *Ditteri Psicodini della Spagna e della Grecia con descrizione di specie nuove*. Estr. da « Annuario [dell']Istituto e Museo di Zoologia [dell']Università di Napoli », vol. X, 1958, n. 5.
- *Osservazioni sulla composizione, ecologia e differenziamento della fauna di Poriferi di acqua salmastra*. Estr. da « Annuario dell'Istituto e Museo di Zoologia dell'Università di Napoli », vol. XII, 1960, n. 1.
- *Poriferi del litorale dell'isola d'Ischia e loro ripartizione per ambienti*. Estr. da « Pubblicazioni della Stazione Zoologica. Napoli », vol. XXXI, [1959-60], n. 3.
- « *Pseudotrachya oxystula* » sp. n. (« *Demospongiae* ») e suo rinvenimento nella zona litorale dell'Isola d'Ischia. Estr. da « Annuario [dell']Istituto e Museo di Zoologia [dell']Università di Napoli », vol. XI, 1959, n. 5.
- *Sinossi dei Psicodini italiani con descrizione di nuove specie del gen. « Pericoma » (Dipt.)*. Estr. da « Annuario [dell']Istituto e Museo di Zoologia [dell']Università di Napoli », vol. X, 1958, n. 6.
- *Specie nuove di Demospongie provenienti da acque superficiali del golfo di Napoli*. Estr. da « Annuario [dell']Istituto e Museo di Zoologia [dell']Università di Napoli », vol. XI, 1959, n. 7.
- *Studio sui Poriferi di una grotta di marea del Golfo di Napoli*. Estr. da « Archivio Zoologico Italiano », vol. XLIII, 1958.
- *Sulla coesistenza di specie strettamente affini di Poriferi in biotopi litorali*. Estr. da « Bollettino di Zoologia », vol. XXVI, 1959, fasc. 2.

- SCORZA Gaetano. — *Opere scelte*. Vol. II. Roma, Edizioni Cremonese, 1961. Pp. 609, in-8°.
- SCORZA DRAGONI Giuseppe. — *Elementi di analisi matematica*. Vol. II: *La continuità e la differenziabilità*. Padova, CEDAM, 1961. Pp. 689, in-8°, con figg.
- Search (A) for faint blue stars. XXIV: *Galactic Clusters*. By Willem J. Luyten. Minneapolis, The Observatory, University of Minnesota, 1961. Pp. 8, in-8°, con figg.
- SEGRE Corrado. — *Opere*. A cura dell'Unione Matematica Italiana e col contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche. Vol. III. Roma, Edizioni Cremonese, 1961. Pp. IX-551, in-8°.
- STAEMMLER Martin. — Vedi: KAUFMANN Eduard.
- SYMPOSIUM ON PRESTRESSED STRUCTURES. — *Proceedings*. Compiled by Japan Society of Civil Engineerings and Architectural Institute of Japan. Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1960. Pp. 125, in-8°.
- SZ-NAGY Béla. — Vedi: RIESZ Frédéric.
- TEODORESCU P. P. — *Probleme plane in teoria elasticității*. Vol. I. București, Editura Academiei Republicii Populare Romine, 1961. Pp. 995, in-8°, con figg.
- WESTERN J. H. — *Plant pathology. Past, present and future*. An inaugural lecture. Leeds, Leeds University Press, 1961. Pp. 22, in-8°.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 9 dicembre 1961

Presiede il Presidente GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Matematica. — *Sur les nombres premiers dont tous les chiffres sont égaux à 1.* Nota (*) del Socio straniero WACLAW SIERPIŃSKI.

On démontre sans peine que si un nombre à n chiffres (dans le système décimal) qui sont tous égaux à 1 est premier, n est un nombre premier. La proposition inverse n'est pas vraie, vu que, par exemple, les nombres

$$III = 3,37 \quad , \quad IIIII = 41.271 \quad , \quad IIIIIII = 239.4649$$

sont composés.

Le but de cette note est de démontrer que de l'hypothèse H_0 de A. Schinzel (2) résulte la proposition P_0 suivante:

P_0 . *Il existe une infinité de nombres premiers p tels que le nombre à p chiffres qui sont tous égaux à 1 est composé.*

Démonstration de l'implication $H_0 \rightarrow P_0$. Il résulte sans peine de l'hypothèse H_0 l'existence d'une infinité de nombres naturels x tels que les nombres $p = 20x - 1$ et $q = 40x - 1$ sont premiers.

D'après les propriétés connues du symbole de Legendre on a alors

$$\left(\frac{2}{q}\right) = 1 \text{ et } \left(\frac{5}{q}\right) = \left(\frac{q}{5}\right) = \left(\frac{-1}{5}\right) = 1, \quad \text{d'où } \left(\frac{10}{q}\right) = \left(\frac{2}{q}\right) \left(\frac{5}{q}\right) = 1.$$

(*) Presentata nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) Voir « Acta Arithmetica », 4, p. 188 (1958).

Le nombre 10 est donc un résidu quadratique pour le module premier q et, d'après un théorème bien connu de Euler, on a $10^{\frac{q-1}{2}} \equiv 1 \pmod{q}$ et, vu que $\frac{q-1}{2} = p$, on trouve $q \mid 10^p - 1$ et, comme $q = 20x - 1 > 3$, il en résulte que $q \mid \frac{10^p - 1}{9}$. Or, les nombres $\frac{10^{20x-1} - 1}{9(40x-1)}$ croissant indéfiniment avec x , pour x suffisamment grand on aura $\frac{10^p - 1}{9} > q$ et le nombre $\frac{10^p - 1}{9} = 11 \dots 1$ (p fois) sera composé. L'implication $H_0 \rightarrow P_0$ se trouve ainsi démontrée.

On a, par exemple

$$359 \mid \frac{10^{179} - 1}{9}, \quad 719 \mid \frac{10^{359} - 1}{9}, \quad 839 \mid \frac{10^{419} - 1}{9}.$$

Or, on déduit aussi de l'hypothèse H_0 qu'il existe une infinité de nombres naturels x tels que les nombres $p = 20x + 1$ et $q = 40x + 3$ sont premiers et, comme on a ici

$$\left(\frac{2}{q}\right) = -1 \text{ et } \left(\frac{5}{q}\right) = \left(\frac{q}{5}\right) = \left(\frac{3}{5}\right) = -1,$$

on trouve $\left(\frac{10}{q}\right) = 1$ et il en résulte que $q \mid \frac{10^p - 1}{9}$. On a, par exemple $563 \mid \frac{10^{281} - 1}{9}$, $1283 \mid \frac{10^{641} - 1}{9}$.

Il résulte aussi de l'hypothèse H_0 qu'il existe une infinité de nombres naturels x tels que les nombres $p = 20x + 13$ et $q = 40x + 27$ sont premiers et, comme

$$\left(\frac{2}{q}\right) = -1 \text{ et } \left(\frac{5}{q}\right) = \left(\frac{q}{5}\right) = \left(\frac{2}{5}\right) = -1, \text{ on a } \left(\frac{10}{q}\right) = 1 \text{ et } q \mid \frac{10^p - 1}{9},$$

par exemple

$$107 \mid \frac{10^{53} - 1}{9}, \quad 227 \mid \frac{10^{113} - 1}{9}, \quad 347 \mid \frac{10^{173} - 1}{9}, \quad 467 \mid \frac{10^{233} - 1}{9}.$$

M. A. Schinzel a remarqué qu'une modification de notre démonstration permet déduire de son hypothèse H_0 que la proposition P_0 est vraie non seulement pour la base de numération 10, mais pour toute base entière $g > 1$ de numération, notamment que l'hypothèse H_0 entraîne la proposition P suivante:

P. g étant un entier donné > 1 , il existe une infinité de nombres premiers p tels que le nombre $\frac{g^p - 1}{g - 1}$ est composé⁽²⁾.

Démonstration de l'implication $H_0 \rightarrow P$. Soit g un entier donné > 1 . Il résulte sans peine de l'hypothèse H_0 l'existence d'une infinité de nombres naturels x tels que les nombres $p = 2gx - 1$ et $q = 4gx - 1$ sont premiers.

(2) Pour $g = 2$ cela était déduit de H_0 par M. A. SCHINZEL dans les « Acta Arithmetica », 4, p. 198 (1958), proposition C_9 .

Les nombres q et g sont évidemment premiers entre eux. Distinguons deux cas:

1° g est un nombre impair. D'après la propriété connue du symbole de Jacobi on a alors

$$\left(\frac{g}{q}\right) = \left(\frac{q}{g}\right) (-1)^{\frac{g-1}{2} \cdot \frac{q-1}{2}} = \left(\frac{q}{g}\right) (-1)^{\frac{g-1}{2}},$$

puisque $\frac{g-1}{2} = 2gx - 1$ est un nombre impair. Or, comme $q \equiv -1 \pmod{g}$, on a, d'après les propriétés du symbole de Jacobi:

$$\left(\frac{q}{g}\right) = \left(\frac{-1}{g}\right) = (-1)^{\frac{g-1}{2}}.$$

On trouve ainsi $\left(\frac{g}{q}\right) = 1$, ce qui prouve que g est un résidu quadratique pour le module premier q ;

2° g est un nombre pair. Soit $g = 2^s h$, où s est un nombre naturel et h un nombre impair. On a alors, d'après les propriétés du symbole de Jacobi:

$$\left(\frac{g}{q}\right) = \left(\frac{2^s}{q}\right) \left(\frac{h}{q}\right) = \left(\frac{2}{q}\right)^s \cdot \left(\frac{q}{h}\right) \cdot (-1)^{\frac{h-1}{2}} = \left(\frac{-1}{h}\right) \cdot (-1)^{\frac{h-1}{2}} = 1,$$

puisque, vu que $q = 4gx - 1$ et g est pair, on a $\left(\frac{2}{q}\right) = 1$. Donc g est toujours un résidu quadratique pour le module premier q et on en déduit que $q \mid g^{\frac{q-1}{2}} - 1$, donc $q \mid g^{\frac{q}{2}} - 1$ et, comme $q = 4gx - 1 > g - 1$, on a aussi $q \mid \frac{g^{\frac{q}{2}} - 1}{g - 1}$, d'où il résulte (pour x suffisamment grand) que le nombre $\frac{g^{\frac{q}{2}} - 1}{g - 1}$ est composé. L'implication $H_0 \rightarrow P$ se trouve ainsi démontrée.

Chimica macromolecolare. — *Struttura cristallina del polivinilfluoruro atattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, IVANO W. BASSI e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Nel quadro delle ricerche roentgenografiche condotte presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sui nuovi polimeri suscettibili di presentare fenomeni di stereoisomeria sono stati da noi esaminati anche campioni altamente cristallini di polivinilfluoruro.

Scopo di questa Nota è di riferire dettagliatamente sulla struttura cristallina di questo polimero che pur essendo irregolare presenta caratteristiche di alta cristallinità. La nostra ricerca è stata eseguita su campioni di polivinilfluoruro preparati nel nostro Istituto il cui spettro ai raggi X è analogo a quello fornito da campioni di polivinilfluoruro di produzione industriale.

PARTE SPERIMENTALE.

Una fibra di polivinilfluoruro altamente cristallino, stirata a $\sim 100^\circ$ ed esaminata ai raggi X ha dato un fotogramma ricco di riflessioni sino a distanze reticolari di circa 1 \AA . La cella elementare del polivinilfluoruro era già stata descritta da R. C. Golike [1] come esagonale con assi: $a = b = 4,93 \text{ \AA}$, $c = 2,53 \text{ \AA}$ (asse della fibra). La densità roentgenografica, in buon accordo con il dato sperimentale ($1,38 \text{ g/cm}^3$), risultava essere di $1,44 \text{ g/cm}^3$ supponendo che nella cella elementare sia contenuta una sola unità monomerica.

Le nostre determinazioni hanno sostanzialmente confermato le dimensioni della cella elementare date da R. C. Golike. I dati sperimentali da noi ricavati sono in accordo con una cella elementare centrata ad assi ortogonali contenente due unità monomeriche, le cui costanti sono:

$$a = \sqrt{3b} = 8,57 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad , \quad b = 4,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad , \quad c = 2,52 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Le distanze reticolari osservate e quelle calcolate in base a tale cella elementare sono riportate in Tabella I. La sola estinzione sistematica osservata riguarda le riflessioni ($h k l$) con indici $h + k = 2n + 1$, ed è dovuta alla centratura della cella elementare.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Soc. Montecatini.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

TABELLA I.

Confronto tra le distanze reticolari calcolate ed osservate per il polivinilfluoruro cristallino.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{oss.}}$
1 1 0 } 2 0 0 }	4,29	4,28	0 2 1 } 3 1 1 }	1,77	1,76
0 2 0 } 3 1 0 }	2,47	2,48	4 0 1 } 2 2 1 }	1,64	1,64
4 0 0 } 2 2 0 }	2,15	2,14	5 1 1 } 4 2 1 }	1,36	1,36
5 1 0 } 4 2 0 }	1,62	1,62	1 3 1 } 6 0 1 }	1,25	1,24
1 3 0 } 6 0 0 }	1,43	1,43	3 3 1 } 0 4 1 }	1,11	1,11
3 3 0 } 0 4 0 }	1,24	—	6 2 1 } 2 4 1 }	1,08	1,07
6 2 0 } 2 4 0 }	1,19	1,20	5 3 1 } 7 1 1 }	0,99	—
5 3 0 } 7 1 0 }	1,07	1,07	8 0 1 } 4 4 1 }	0,92	—
8 0 0 } 4 4 0 }	0,98	—	8 2 1 } 1 5 1 }	0,88	—
8 2 0 } 1 5 0 }	0,93	—	7 3 1 } 9 1 1 }	1,26	1,26
7 3 0 } 9 1 0 }	0,86	—	6 4 1 } 3 5 1 }	1,21	1,21
6 4 0 } 3 5 0 }	2,52	2,52	0 0 2 } 1 1 2 }	1,12	—
3 5 0 } 10 0 0 }	2,17	2,17	2 0 2 } 0 2 2 }	1,09	—
5 5 0 } 0 0 1 }			3 1 2 } 4 0 2 }		
0 0 1 } 2 0 1 }			2 2 2 }		

STRUTTURA DEL POLIVINILFLUORURO CRISTALLINO.

Il periodo di identità lungo l'asse della catena da noi determinato risulta in accordo con una catena polimerica avente conformazione planare. L'alto grado di cristallinità osservato, unitamente al valore del periodo di identità lungo l'asse della catena polimerica, porterebbero alla conclusione che la successione degli atomi di fluoro è isotattica, qualora la struttura fosse stericamente regolare. Come è stato messo in evidenza da uno di noi [2] in discussioni generali sulle possibili conformazioni della catena di polimeri vinilici, non è tuttavia necessario che gruppi laterali scarsamente ingombranti siano disposti in modo regolare lungo una catena polimerica, onde il polimero possa cristallizzare. In particolare, la catena del polivinilalcol [3] presenta conformazione planare nonostante la presenza di gruppi ossidrilici statisticamente disposti dalle due bande del piano definito dagli atomi di carbonio della catena. Poiché il valore del raggio di van der Waals comunemente accettato per l'atomo di fluoro ($1,35 \text{ \AA}$) è inferiore al corrispondente valore del gruppo ossidrilico ($1,4 \div 1,8 \text{ \AA}$), e non si discosta molto dal valore del raggio di van der Waals dell'atomo di idrogeno ($1,2 \text{ \AA}$) [4], ci è sembrato ragionevole considerare l'ipotesi, successivamente confermata dal calcolo, che in una catena di polivinilfluoruro avente concatenamento testa-coda, gli atomi di fluoro possano essere disposti statisticamente rispetto al piano determinato dagli atomi di carbonio senza alterare né la conformazione planare della catena né la regolarità dell'impacchettamento tra le diverse catene.

In base a tale ipotesi, l'unità monomerica del polivinilfluoruro cristallino risulta costituita da due atomi di carbonio ad uno dei quali è legato un atomo di fluoro che può occupare posizioni opposte e simmetriche rispetto al piano della catena, ciascuna con peso statistico 0,50. La macromolecola così definita presenta un piano di simmetria coincidente col piano della catena ed un piano di simmetria perpendicolare al precedente e passante per uno dei due atomi di carbonio dell'unità monomerica (vedi fig. 1).

Abbiamo in prima ipotesi rivolto la nostra indagine ad un gruppo spaziale entro il quale gli elementi di simmetria propri della macromolecola coincidessero con elementi di simmetria cristallografici. Il gruppo spaziale $Cm2m$ C_{2h}^2 [5] soddisfa a tali requisiti e consente inoltre un soddisfacente impacchettamento tra le macromolecole (vedi fig. 2). Assumendo distanze di legame ed angoli di valenza normali [6], abbiamo costruito un modello della catena dal quale abbiamo dedotto le coordinate frazionali degli atomi di prima approssimazione. Il migliore accordo fra fattori di struttura calcolati ed osservati si è ottenuto con un modello costruito con gli angoli e le distanze di legame indicati in fig. 1. In Tabella II sono indicate le coordinate frazionali degli atomi ed in Tabella III è riportato il confronto fra i fattori di struttura osservati e quelli calcolati in base alle coordinate riportate. L'accordo complessivo appare largamente soddisfacente.

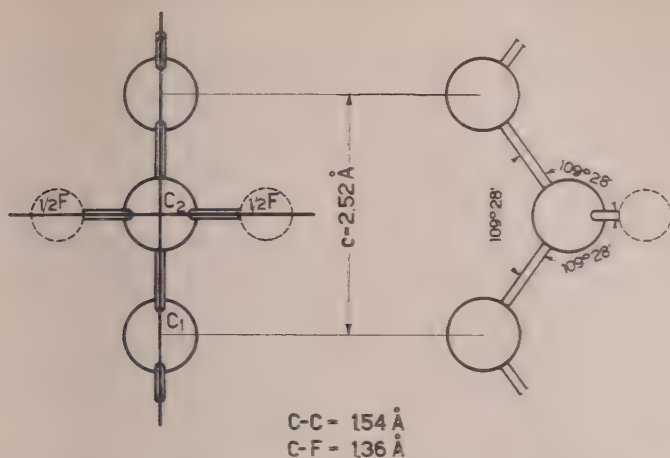


Fig. 1. — Modello strutturale dell'unità di ripetizione del polivinilfluoruro cristallino, secondo due viste ortogonali tra loro. È stata messa in evidenza la vicinanza degli atomi di fluoro nelle due posizioni simmetriche rispetto al piano contenente gli atomi di carbonio della catena.

L'intensità delle riflessioni è stata determinata col metodo dei film multiplo per confronto visuale. Il fattore termico complessivo, che probabilmente include anche l'effetto dell'allargamento delle macchie di diffrazione all'aumentare dell'angolo θ , è risultato $B = 10,3 \text{ \AA}^2$.

DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

L'impacchettamento delle macromolecole di polivinilfluoruro allo stato cristallino è stato rappresentato in fig. 2, dove sono stati indicati anche i contatti interatomici più significativi tra molecole diverse. Appare senz'altro evidente che tutte le distanze di contatto risultano superiori alla corrispondente somma dei raggi di van der Waals; la minima distanza F-F risulta infatti di $3,25 \text{ \AA}$, mentre la minima distanza C-F (atomo di carbonio metilénico) è di $3,51 \text{ \AA}$. Tutte le distanze C-C risultano ampiamente superiori a 4 \AA .

Sia il buon accordo tra fattori di struttura calcolati e osservati, quanto la razionalità dell'impacchettamento tra le macromolecole fanno pertanto risultare pienamente accettabile la struttura proposta. L'ipotesi di configurazione atattica della singola macromolecola appare così pienamente confermata; si può a questo proposito ulteriormente rilevare che negli spettri di fibra di polivinilfluoruro da noi ottenuti si osserva la presenza di radiazione diffusa compresa tra lo strato equatoriale ($l = 0$) e valori della coordinata reciproca l' di circa $1/2$; tale effetto deve essere senza dubbio attribuito alla diffrazione degli atomi di fluoro, la cui disposizione spaziale non obbedisce ad una precisa legge di periodicità.

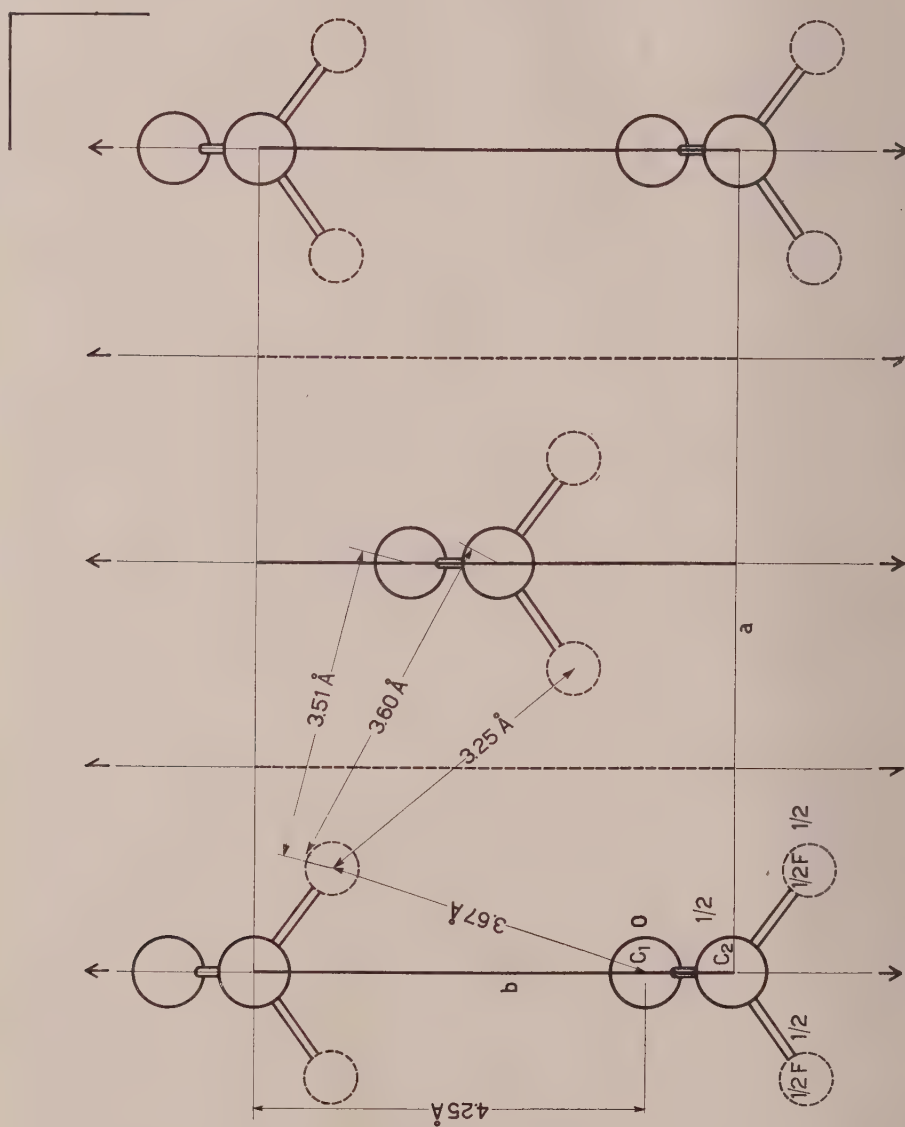


Fig. 2. - Modello della disposizione delle macromolecole di polivinilfluoruro entro la cella cristallina, in proiezione lungo l'asse delle catene.

TABELLA II.

*Coordinate frazionali dell'unità strutturale
indipendente del polivinilfluoruro cristallino.*

	x/a	y/b	z/c
(2) C ₁ (CH ₂)000	.179	.000
(2) C ₂ (CH)000	.000	.500
(4) 1/2 F127	.840	.500

TABELLA III.

*Confronto fra i fattori di struttura calcolati ed osservati per il polivinilfluoruro
cristallino (Cu, K α).*

$h k l$	2 sen θ	$(\sqrt{\Sigma F^2})_{\text{calc.}}$	$(\sqrt{\Sigma F^2})_{\text{oss.}}$	$h k l$	2 sen θ	$(\sqrt{\Sigma F^2})_{\text{calc.}}$	$(\sqrt{\Sigma F^2})_{\text{oss.}}$
1 1 0 } 2 0 0 }	0,360	18,34	16,22	1 1 1 } 2 0 1 }	0,710	8,72	11,00
0 2 0 } 3 1 0 }	0,623	9,44	9,14	0 2 1 } 3 1 1 }	0,878	4,08	3,04
2 2 0 } 4 0 0 }	0,719	2,86	4,62	2 2 1 } 4 0 1 }	0,943	3,84	3,00
1 3 0 } 5 1 0 }	0,952	6,30	7,78	1 3 1 } 5 1 1 }	1,130	2,68	2,58
4 2 0 } 3 3 0 }	1,078	2,36	3,10	4 2 1 } 3 3 1 }	1,238	2,28	2,22
6 0 0 } 0 4 0 }	1,245	0,58	—	6 0 1 } 0 4 1 }	1,388	1,08	1,64
6 2 0 } 2 4 0 }	1,296	1,68	1,24	6 2 1 } 2 4 1 }	1,433	1,56	1,64
5 3 0 } 7 1 0 }	1,438	1,42	1,34	5 3 1 } 7 1 1 }	1,562	0,58	—
4 4 0 } 8 0 0 }				4 4 1 } 8 0 1 }			

È interessante osservare inoltre come il caso del polivinilfluoruro cristallino costituisca un tipico esempio di isomorfismo tra unità monomeriche e configurazione destra e sinistra, secondo i concetti sviluppati in questo Istituto e descritti in precedenti lavori [7].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. C. GOLIKE, « J. Polymer Sci. », **42**, 583 (1960).
- [2] G. NATTA, *Struttura delle Molecole*, I Corso Estivo di Chimica, Varenna agosto 1956;
G. NATTA e P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl., **15**, 9 (1960).
- [3] C. W. BUNN, « Nature », **161**, 929 (1948).
- [4] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, p. 260, Cornell University Press, Ithaca (1960).
- [5] « International Tables for X-Ray Crystallography », I, p. 124, The Kynoch Press, Birmingham (1952).
- [6] H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, I, p. 162, Springer-Verlag, Berlin (1952).
- [7] G. NATTA, « Makromol. Chem. », **35**, 94 (1960); G. NATTA, P. CORRADINI, D. SIANESI e D. MORERO, « J. Polymer Sci. », **51**, 527 (1961).

Chimica organica. — *Sull'ossidazione del cicloesano e ciclododecano con ipoazotide* (*). Nota di FRANCESCO MINISCI e ADOLFO QUILICO, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

Come è noto, la notevole e multiforme reattività dell'ipoazotide è da mettere in relazione con la struttura elettronica della molecola allo stato di monomero NO_2 e dimero N_2O_4 . Ora, poiché le due forme coesistono in equilibrio entro un raggio abbastanza ampio di temperatura (solo sopra i 140° la dissociazione del dimero può considerarsi praticamente completa), in ogni processo che si svolga entro questo intervallo di temperatura si può avere l'intervento di una o dell'altra o anche di tutte e due le forme. In base ai risultati delle ricerche da noi condotte e delle quali è qui riferito, è da ritenere che all'azione combinata del monomero e del dimero siano da ascrivere le reazioni di ossidazione di idrocarburi saturi con ipoazotide, mentre all'intervento prevalente della forma dimera sono da imputare le reazioni che si svolgono a temperatura relativamente basse tra ipoazotide e composti carbonilici delle quali sarà trattato in una Nota successiva. L'esatta interpretazione dei processi nei quali interviene il dimero è resa difficile dal fatto che la struttura della molecola N_2O_4 non è ancora del tutto chiarita.

Azione dell'ipoazotide sul cicloesano e ciclododecano. — La nitratura delle paraffine con ipoazotide a temperature relativamente elevate è un processo che è stato molto studiato in epoca recente per gli aspetti di carattere applicativo che esso presenta. L'andamento della reazione appare sufficientemente chiarito nelle sue linee generali, ed è determinato dalla natura di radicale libero del biossido d'azoto:



Si opera solitamente in condizioni in cui l'ipoazotide è completamente dissociata, per cui è da escludere l'intervento del dimero. Anche la nitratura di paraffine con acido nitrico rientra in questo schema, in quanto l' HNO_3 non agirebbe come tale ma solo come sorgente di NO_2 che è quindi il vero agente di attacco della paraffina.

Più complessa e meno chiara appare l'azione ossidante dell'ipoazotide, che in una certa misura sempre accompagna la reazione di nitratura e che, in determinate condizioni, può diventare la reazione prevalente. Allo scopo di portare un contributo alla migliore comprensione del processo di ossidazione degli idrocarburi saturi con ipoazotide, e in considerazione dell'inte-

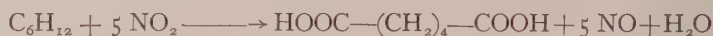
(*) Lavoro eseguito nel Laboratorio Ricerche Montecatini presso l'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

resse pratico che queste reazioni presentano, abbiamo eseguito uno studio dettagliato dell'ossidazione del *cicloesano* e del *ciclododecano*.

Con cicloesano, a temperatura superiore ai 100°, prevale nettamente la *nitrificazione*, mentre a temperature più basse diventa sempre più apprezzabile l'*ossidazione* della cicloparaffina, che costituisce il processo prevalente a temperature comprese tra 20° e 60°. Al disotto di 20° la reazione è estremamente lenta, mentre a temperature superiori ai 60°, operando in fase liquida e con elevate concentrazioni di ipoazotide, il processo assume un andamento violento. Le nostre indagini si sono quindi limitate all'intervallo 20°-60°; tutte le prove sono state condotte in fase liquida, a pressione ordinaria o in recipiente chiuso sotto moderate pressioni.

La stechiometria della reazione varia a seconda che si operi a pressione ordinaria o sotto pressione. Nel primo caso i prodotti gassosi provenienti dalla riduzione dell'ipoazotide sono costituiti essenzialmente da N₂ e NO, mentre nel secondo l'ipoazotide si ritrova quasi esclusivamente in forma di N₂, per cui la stechiometria del processo non può essere rappresentata con l'equazione



proposta da alcuni Autori ⁽¹⁾ che si sono recentemente occupati dell'argomento.

Un esame approfondito dei prodotti della reazione ci ha poi permesso di identificare accanto all'*acido adipico* (che rappresenta il prodotto principale), gli acidi *glutarico*, *succinico* e *ossalico*, e sostanze azotate come il *nitrito di cicloesile* C₆H₁₁ONO₂, il *nitrocicloesano* C₆H₁₁NO₂ e *dinitrocicloesani* C₆H₁₀(NO₂)₂; operando sotto pressione la frazione acida contiene poi sempre in misura del 4-8 % l'*acido δ-cianovalerianico*, CN-(CH₂)₄-COOH. Gli omologhi inferiori dell'acido adipico possono costituire fino al 40-50 % dei prodotti acidi quando si opera in assenza di catalizzatori, mentre in presenza di sali di vanadio e di gelo di silice, la loro quantità si riduce a meno del 10 % ⁽²⁾.

Allo scopo di chiarire qualche lato di questa complessa reazione, abbiamo preso in esame i vari fattori che la influenzano, e studiata l'azione della ipoazotide sui prevedibili intermedi della reazione stessa.

A pressione ordinaria, il campo di indagine è limitato dalle temperature di ebollizione delle soluzioni di ipoazotide in cicloesano, che vanno da 54° per concentrazioni del 5 % a 35° per concentrazioni del 20 %. In queste condizioni si osserva che aumentando la temperatura diminuisce la quantità di cicloesano ossidato mentre aumentano i prodotti di nitrificazione, ciò che è in accordo con il fatto che a temperatura elevata si verifica praticamente solo la nitrificazione; i prodotti gassosi sono costituiti essenzialmente da NO e

(1) W. F. HOOT e K. A. KOBE, «Ind. Eng. Chem.», 47, 782 (1955).

(2) A. QUILICO, F. MINISCI, G. BELVEDERE e M. CECERE, Brev. It. (Soc. Montecatini); N. di deposito 8691. Primo completivo, N. di deposito 11777.

N_2 . Introducendo ossigeno molecolare nella miscela di reazione si osserva una ulteriore attenuazione, sia pure di non grande entità, dell'attacco ossidante.

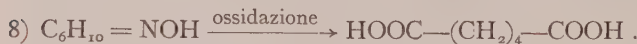
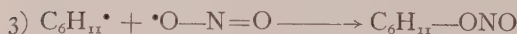
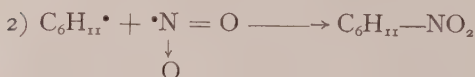
Operando in recipiente chiuso, alla pressione iniziale di 2-3 atm, la reazione procede in modo alquanto diverso, come è dimostrato dal fatto che i prodotti gassosi finali sono costituiti quasi esclusivamente di azoto; l'analisi del gas nel corso della reazione (che è in ogni caso assai lenta), mostra che anche in queste condizioni si forma NO che però entra ulteriormente in reazione riducendosi ad azoto elementare. Che l'ossido d'azoto NO partecipi, sotto pressione, all'ossidazione del cicloesano è confermato dal fatto che ponendo a reagire una miscela di N_2O_4 e NO, il tutto si ritrova, a reazione ultimata, ridotto ad azoto. Sotto pressione aumentano sensibilmente i prodotti di ossidazione rispetto a quelli di nitrificazione, i quali ultimi si riducono a meno del 10% rispetto al cicloesano che ha reagito; anche in questo caso l'aggiunta di O_2 determina una attenuazione dell'attacco ossidante.

Altra caratteristica della reazione, che riteniamo importante ai fini di una migliore comprensione del processo, è la sua notevole lentezza; a 30° occorre più di una settimana perché essa si esaurisca, mentre a 50° essa si completa in due giorni. Quando si cerca di accelerarla ulteriormente operando sotto pressione con concentrazioni elevate di ipoazotide, si passa bruscamente da una reazione lenta ad una violenta non più controllabile. La presenza di catalizzatori come i sali di V e gel di silice non influenza sensibilmente la velocità del processo, mentre ha grande importanza per quel che riguarda la composizione del prodotto di reazione.

L'indagine è stata condotta anche nel senso di studiare l'azione della ipoazotide sui possibili intermedi della reazione; abbiamo quindi esaminato il comportamento all'ossidazione con N_2O_4 del *nitrato di cicloesile* $C_6H_{11}ONO_2$, *nitrito di cicloesile* $C_6H_{11}ONO$, *nitrocicloesano* $C_6H_{11}NO_2$, *cicloesanonossima* $C_6H_{10}=NOH$, e *cicloesanone*, $C_6H_{10}O$. Di quest'ultimo verrà riferito in un successivo lavoro, riguardante l'azione dell'ipoazotide sui composti carbonilici.

Il nitrato di cicloesile e il nitrocicloesano figurano sempre tra i prodotti della reazione tra cicloesano e ipoazotide; ora, mentre l'estere nitrico per ossidazione con N_2O_4 dà prevalentemente acido adipico (ciò che indica che l'attacco si porta sull'atomo di carbonio sostituito $>CH-O-NO_2$), il nitrocicloesano conduce in prevalenza agli omologhi inferiori dell'acido adipico, ciò che dimostra che l'attacco non avviene sul carbonio nitrato $>CH-NO_2$, e porta ad escludere che il nitrocicloesano possa essere un intermedio nella formazione dell'acido adipico. Questo comportamento era prevedibile in base al carattere acido dell'idrogeno terziario del nitrocicloesano, che lo rende meno aggredibile da parte dell'ossidante. Il nitrito di cicloesile e la cicloesanonossima reagiscono facilmente con l'ipoazotide per dare acido adipico in rese elevate (superiori all'80%); come prodotto secondario in queste reazioni si ritrova il nitrato di cicloesile.

Questi risultati, unitamente a quanto è già noto sulla reattività dell'ipoazotide ⁽³⁾, ci consentono di schematizzare come segue l'andamento del processo:



La reazione 1) rappresenta la fase d'attacco ed è quella che determina la velocità dell'intero processo; essa può avvenire solo in presenza di ipoazotide allo stato di monomero. La reazione 2) di nitratura è quella che porta alla formazione del nitrocicloesano. Non riteniamo che la reazione 3) abbia molta parte nel processo in quanto bisognerebbe ammettere che nella mesomeria del biossido d'azoto



aumenti modesti di temperatura portino ad una netta prevalenza del contributo della forma (I) che possiamo chiamare nitrante, rispetto a quella ossidante (II); ci sembra invece più probabile che l'ipoazotide monomera reagendo con il radicale cicloalchilico dia luogo essenzialmente al nitroderivato, secondo la reazione 2). La reazione 4) sarebbe invece quella maggiormente responsabile dell'attacco ossidante, in accordo con l'influenza che la temperatura e la pressione esercitano sull'andamento della reazione. Questi fattori influiscono infatti sull'equilibrio di dissociazione $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$, per cui un aumento di temperatura, spostando l'equilibrio verso la formazione del monomero, favorisce la reazione di nitratura 2) mentre un aumento di pressione, facendo prevalere la forma dimera, favorisce la reazione di ossidazione 4). La velocità di reazione molto piccola anche quando la concentrazione di ipoazotide monomera è sensibile, ci induce ad escludere la esistenza di una catena radicalica tra le reazioni 1) e 4) che era stata ammessa da alcuni Autori ⁽⁴⁾ per spiegare

(3) P. GRAY e A. D. YOFFE, «Chem. Revs.», 55, 1069 (1955).

(4) A. I. TITOV e M. K. MATVEEVA, «Zh. Obsch. Khim.», 2, 238 (1953); A. V. TOPCHIEV, *Nitration of Hydrocarbons*, p. 267. Pergamon Press, London (1959).

il prevalere dell'attacco ossidante. L'andamento del processo sarebbe quindi essenzialmente determinato dall'equilibrio di dissociazione dell' N_2O_4 . La reazione 5) mostra che l'ossido d'azoto NO può favorire la formazione di prodotti di ossidazione, entrando in concorrenza con il biossido NO_2 nell'interazione con il radicale cicloesilico. Infine, l'aggiunta di ossigeno molecolare, trasformando in NO_2 l'NO man mano che si forma, ridurrebbe questa concorrenza a favore della reazione di nitrificazione.

L'azione dell'ipoazotidè sul *ciclododecano*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, porta ad analoghi risultati. Il prodotto principale è l'*acido dodecandioico*, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, che è accompagnato da omologhi inferiori ($\text{C}_{11}-\text{C}_2$) e dall'*acido ω -cianoundecanoico*, $\text{CN}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$; *nitrociclododecano* $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ e *nitrato di ciclododecile* $\text{C}_{12}\text{H}_{23}-\text{ONO}_2$ sono sempre presenti tra i prodotti di reazione ⁽⁵⁾.

A parità di condizioni, con ciclododecano si ha una velocità di reazione più elevata (circa doppia) che con il cicloesano; questo fatto rientrerebbe nel particolare comportamento che le cosiddette «cicloparaffine di mezzo» (C_8-C_{12}) mostrano in varie reazioni ⁽⁶⁾.

(5) F. MINISCI, G. BELVEDERE, R. GALLI e A. QUILICO, Brev. It. (Soc. Montecatini), N. di deposito 16832.

(6) J. D. DUNITZ e H. M. SHEARER, «*Helv. Chim. Acta*», **43**, 18 (1960).

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Analisi matematica. — *Soluzioni limitate e quasi-periodiche dell'equazione del calore non omogenea* (*). Nota I di S. ZAIDMAN, presentata (**) dal Socio M. PICONE.

§ 1. — In questo lavoro è studiata l'equazione non-omogenea del calore

$$(I, I) \quad u_t(x, t) = \sum_{i=1}^n u_{x_i x_i}(x, t) + f(x, t) \quad x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$$

nello spazio (complesso) $L^2(\mathbb{R}^n) = H$, $f(x, t)$ essendo una funzione quasi-periodica da $t \in J = [-\infty, +\infty]$ a H .

Diversamente da quanto succede nel caso dell'equazione del calore su un dominio limitato $DC \mathbb{R}^n$, nel nostro caso la risonanza, e quindi l'esistenza di soluzioni di (I, I) che non sono limitate, nella norma di $L^2(\mathbb{R}^n)$, quando $t \rightarrow +\infty$ è perfettamente possibile.

Ma se — supponendo $f(x, t)$ debolmente quasi-periodica (Amerio [1]) — esiste una soluzione di (I, I) definita e limitata per $t \geq 0$, allora:

tutte le soluzioni di (I, I) sono limitate in $L^2(\mathbb{R}^n)$ per $t \rightarrow +\infty$, e, in più, esiste una soluzione di (I, I) ed una sola, definita su tutto J , limitata⁽¹⁾ e debolmente quasi-periodica da $t \in J$ a H .

Tale soluzione risulta, in più, fortemente quasi-periodica (secondo Bochner [4]) *quando la funzione $f(x, t)$ è anch'essa fortemente quasi-periodica*. È così ottenuta una nuova estensione del noto teorema di Bohr-Neugebauer [5] sulle soluzioni limitate delle equazioni differenziali con termine noto quasi-periodico.

§ 2. — Anzitutto, bisogna precisare il senso che noi daremo alle soluzioni di (I, I) . Precisamente sarà un caso particolare dell'impostazione data da L. Schwartz in [8]. La funzione $u(x, t)$ è definita per ogni t in un certo intervallo reale (a, b) , e per ogni tale t , essa è un elemento di $L^2(\mathbb{R}^n)$, quindi anche una distribuzione (temperata), il che è appunto l'impostazione più generale di Schwartz.

Inoltre la funzione $u(x, t)$ è supposta *debolmente derivabile con continuità* (cioè, per una qualsiasi $\varphi(x) \in L^2(\mathbb{R}^n)$, la funzione scalare $\int_{\mathbb{R}^n} u(x, t) \varphi(x) dx$

(*) Istituto matematico del Politecnico di Milano. Lavoro effettuato presso il XII gruppo di ricerche del Comitato Nazionale per la Matematica del C. N. R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) Questo risultato ci è stato suggerito da un analogo risultato di Amerio [2].

è derivabile con continuità in (a, b) . Quanto alla funzione $f(x, t)$, essa è pure definita da $t \in (a, b)$ in $L^2(\mathbb{R}^n)$ ed è supposta debolmente continua nella variabile $t \in (a, b)$. Diremo che la funzione $u(x, t)$ è soluzione debole di (1,1) se, per una qualsiasi funzione $\varphi(x) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ – spazio di Schwartz delle funzioni indefinitamente derivabili in \mathbb{R} a decrescenza rapida [9] – si ha la relazione:

$$(2,1) \quad \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} u(x, t) \varphi(x) dx = \int_{\mathbb{R}^n} u(x, t) \left[\sum_{i=1}^n \varphi_{x_i x_i}(x) \right] dx + \int_{\mathbb{R}^n} f(x, t) \varphi(x) dx.$$

Diremo anche che la soluzione $u(x, t)$ soddisfa alla condizione iniziale: $u(x, t_0) = u(x) \in L^2(\mathbb{R}^n)$ se, per una qualsiasi $\varphi(x) \in L^2(\mathbb{R}^n)$, si ha:

$$(2,2) \quad \lim_{t \rightarrow t_0} \int_{\mathbb{R}^n} u(x, t) \varphi(x) dx = \int_{\mathbb{R}^n} u(x) \varphi(x) dx.$$

Facendo uso della trasformata di Fourier–Plancherel (rispetto alla quale, come è noto gli spazi $L^2(\mathbb{R})$ e $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$ sono invarianti) e facendo uso del fatto che la trasformata di Plancherel è un'isometria di $L^2(\mathbb{R}^n)$ su se stesso, risulterà la completa equivalenza fra l'equazione (2,1) e l'equazione (moltiplicativa):

$$(2,3) \quad \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \Phi(s) ds = \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) (-s^2) \Phi(s) ds + \int_{\mathbb{R}^n} F(s, t) \Phi(s) ds,$$

ove $U(s, t)$, $F(s, t)$, $\Phi(s)$ sono le trasformate di Fourier delle funzioni $u(x, t)$, $f(x, t)$, $\varphi(x)$, e $s = (s_1 \cdots s_n)$, $s^2 = s_1^2 + \cdots + s_n^2$, $U(s, t)$ essendo in $L^2(\mathbb{R}^n)$, debolmente derivabile con continuità, e $F(s, t)$ debolmente continua.

Questa soluzione soddisfa alla condizione iniziale $U(s, t_0) = U(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$ se per una qualsiasi funzione $\Phi(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$ si ha:

$$(2,4) \quad \lim_{t \rightarrow t_0} \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \Phi(s) ds = \int_{\mathbb{R}^n} U(s) \Phi(s) ds.$$

Anzitutto mostriamo un teorema di esistenza e unicità del problema (2,3) con la condizione iniziale (2,4), (Schwartz [8]).

Si ha precisamente la seguente:

Proposizione II.1. – L'equazione (2,3) con la condizione iniziale (2,4) ha una soluzione $U(s, t)$ ed una sola, su $t > t_0$ data dalla formula:

$$(2,5) \quad U(s, t) = e^{-s^2(t-t_0)} U(s) + \int_{t_0}^t e^{-s^2(t-\tau)} F(s, \tau) d\tau$$

valida per ogni $t \in (a, b)$, intervallo di definizione di $F(s, t)$.

Osservazione. – Naturalmente la soluzione $U(s, t)$ è intesa nel senso già detto per la $u(x, t)$, e cioè è supposta debolmente derivabile con continuità da $t \in (a, b)$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$, $F(s, t)$ essendo soltanto debolmente continua da $t \in (a, b)$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$; d'altra parte, l'intervallo (a, b) può essere finito o anche

infinito. L'integrale fra t_0 e t può essere considerata debolmente o anche nel senso di Bochner, le funzioni debolmente continue essendo integrabili-Bochner.

Dimostrazione. - a) Per provare l'unicità, basta far vedere che se $U(s, t)$ debolmente derivabile con continuità da $t \in (a, b)$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$ soddisfa alle relazioni:

$$(2,6) \quad \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \Phi(s) ds = \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) (-s^2) \Phi(s) ds, \quad \Phi(s) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$$

$$(2,7) \quad \lim_{t \rightarrow t_0} \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \Phi(s) ds = 0, \quad \Phi(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$$

allora risulta $U(s, t) = 0$ in $L^2(\mathbb{R}^n)$ per $t > t_0$, $t \in (a, b)$.

Ma si può ovviamente considerare la $U(s, t)$ per ogni $t \in (a, b)$, come una distribuzione su \mathbb{R}^n , ossia un elemento dello spazio di Schwartz $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, e risulta che le (2,6) e (2,7) valgono a fortiori per una $\Phi(s)$ qualsiasi in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$. Sia poi $V(s, t)$, la distribuzione $\in \mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, definita per ogni $t \in (a, b)$, dalla relazione:

$$(2,8) \quad V(s, t) = e^{-s^2(t_0-t)} U(s, t), \quad U(s, t) = e^{-s^2(t-t_0)} V(s, t).$$

Poiché in $\mathcal{D}(\mathbb{R}^n)$ la moltiplicazione per funzioni indefinitamente derivabile è permessa, e poiché per $t \in (a, b)$, le funzioni $e^{-s^2(t_0-t)}$, $e^{-s^2(t-t_0)}$ hanno questa proprietà, le relazioni (2,8) hanno in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$, un senso preciso. Si vede senza difficoltà che, in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ la derivata $\frac{d}{dt} V(s, t)$ esiste ed è uguale a zero; quindi, poiché $V(s, t_0) = U(s, t_0) = 0$ (in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$) risulta $V(s, t) = 0$ in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ per $t > t_0$; perciò $U(s, t) = 0$ in $\mathcal{D}'(\mathbb{R}^n)$ e quindi $= 0$ in $L^2(\mathbb{R}^n)$, per $t > t_0$.

b) Anzitutto è ovvio che la funzione da $t \in (a, b)$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$, $e^{-s^2(t-\tau)}$ per $t > \tau$ è fortemente derivabile con continuità in $L^2(\mathbb{R}^n)$, la sua derivata essendo uguale a $-s^2 e^{-s^2(t-\tau)}$. Risulta così che, per $U(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$ e $t > t_0$, la funzione $e^{-s^2(t-t_0)} U(s)$ è fortemente derivabile con continuità, la sua derivata essendo uguale a $-s^2 e^{-s^2(t-t_0)} U(s)$. Calcolando poi, secondo la definizione, la derivata debole di $\int_{t_0}^t e^{-s^2(t-\tau)} F(s, \tau) d\tau$, si vede che essa esiste ed è uguale a

$$-s^2 \int_{t_0}^t e^{-s^2(t-\tau)} F(s, \tau) d\tau + F(s, t).$$

D'altra parte è ovvia la (2,4) e quindi la proposizione è provata.

Diamo ora un risultato di dipendenza continua nella

Proposizione II.2. - Supponiamo che la successione $U_n(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$ converga debolmente verso $V(s)$, e che la successione di funzioni debolmente continue $F(s, t)$ converga uniformemente su ogni intervallo compatto di (a, b) in H -debole, verso la funzione (debolmente continua) $F(s, t)$, da $t \in (a, b)$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$. Allora, la successione di soluzioni $U_n(s, t)$ di (2,3) e (2,4) con termine

noto $F_n(s, t)$ e condizioni iniziali (per $t = t_0$), $U_n(s)$, converge uniformemente su ogni intervallo compatto contenuto in (t_0, b) in H -debole, verso la soluzione $U(s, t)$ con termine noto $F(s, t)$ e condizione iniziale (per $t = t_0$) $U(s)$.

Dimostrazione. — Dalla proposizione precedente si ha che:

$$(2,9) \quad U_n(s, t) = e^{-s^2(t-t_0)} U_n(s) + \int_{t_0}^t e^{-s^2(t-\tau)} F_n(s, \tau) d\tau$$

$$(2,10) \quad U(s, t) = e^{-s^2(t-t_0)} U(s) + \int_{t_0}^t e^{-s^2(t-\tau)} F(s, \tau) d\tau.$$

Da queste due formule è facile dedurre la conclusione, sfruttando le proprietà della funzione $e^{-s^2(t-t_0)}$, per $t > t_0$.

Siamo ora in grado di cominciare lo studio del comportamento asintotico (per $t \rightarrow \pm\infty$), delle soluzioni $U(s, t)$ sopra considerate. Si ha inizialmente la

Proposizione II.3. — Le soluzioni $U(s, t)$ dell'equazione omogenea — ossia le funzioni della forma $e^{-s^2(t-t_0)} U(s)$ con $U(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$, convergono fortemente verso 0 in $L^2(\mathbb{R}^n)$ per $t \rightarrow +\infty$.

La dimostrazione è semplice.

Meno ovvio è il seguente risultato:

Proposizione II.4. — L'equazione omogenea:

$$(2,11) \quad \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \Phi(s) ds = \int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) (-s^2) \Phi(s) ds, \quad \Phi(s) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$$

non ha nessuna soluzione (tranne $U=0$) che sia definita per $t \in J = [-\infty, +\infty]$, e che sia limitata da $t \in J$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$ — cioè

$$\int_{\mathbb{R}^n} |U(s, t)|^2 ds \leq K, \quad t \in J.$$

La dimostrazione è suggerita da un ragionamento usato in [7].

Supponiamo infatti, per assurdo, che $U(s, t) \not\equiv 0$ sia una tale soluzione limitata su $t \in J$. Allora, se $\{t_n\}_1^\infty$ è una qualsiasi successione di numeri reali convergente verso $-\infty$, esiste una sottosuccessione di $\{t_n\}_1^\infty$ che diremo ancora $\{t_n\}_1^\infty$, — tale che la successione $\{U(s, t_n)\}_1^\infty$, converga debolmente in $L^2(\mathbb{R}^n)$ verso $V(s)$.

Consideriamo adesso un numero reale fissato preso ad arbitrio, $t \in J$.

Se n è abbastanza grande, avremo che $t_n < t$. Dalla prop. II.1 segue:

$$U(s, t) = e^{-s^2(t-t_n)} U(s, t_n) = e^{-s^2(t-t_n)} [U(s, t_n) - V(s)] + e^{-s^2(t-t_n)} V(s)$$

Dalla prop. II.3 risulta, per n sufficientemente grande,

$$\|e^{-s^2(t-t_n)} V(s)\|_{L^2(\mathbb{R}^n)} < \frac{\varepsilon}{2}.$$

D'altra parte, per ogni $\psi(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$, si ha:

$$\left| \int_{\mathbb{R}^n} e^{-s^2(t-t_n)} [U(s, t_n) - V(s)] \psi(s) ds \right| \\ \leq \left\{ \int_{\mathbb{R}^n} |U(s, t_n) - V(s)|^2 ds \right\}^{1/2} \left\{ \int_{\mathbb{R}^n} e^{-2s^2(t-t_n)} |\psi(s)|^2 ds \right\}^{1/2}.$$

Se $n \rightarrow +\infty$, il primo fattore rimane limitato e il secondo converge verso zero, sempre per la prop. II.3. Risulta così:

$$\int_{\mathbb{R}^n} U(s, t) \psi(s) ds = 0 \quad \text{per ogni } \psi \in L^2(\mathbb{R}^n)$$

e quindi $U(s, t) = 0$ in $L^2(\mathbb{R}^n)$, $t \in J$.

§ 3. - Iniziamo ora lo studio dell'equazione non-omogenea (2,3), essendo supposto sempre che $F(s, t)$ sia una funzione da $t \in J$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$, debolmente quasi-periodica (d.q.p.) (ossia tale che $\int_{\mathbb{R}^n} F(s, t) H(s) ds$ sia q.p.-Bohr, per una qualsiasi $H(s) \in L^2(\mathbb{R}^n)$). Tali funzioni sono state studiate in dettaglio da Amerio in [1]. Anzitutto, mettiamo in evidenza la possibilità della risonanza. Consideriamo infatti la funzione

$$F(s, t) = F(s) = \begin{cases} 1, & \text{per } 0 \leq s \leq 1 \\ 0, & \text{per } s \notin [0, 1] \end{cases}, \quad \text{in } \mathbb{R}^1.$$

Si vede subito che la funzione

$$U(s, t) = \begin{cases} (1 - e^{-s^2 t})/s^2 & 0 \leq s \leq 1 \\ 0 & s \notin [0, 1] \end{cases}$$

(calcolata con la formula (2,5) con la condizione iniziale - per $t = 0$ - nulla), è soluzione debole (e anche forte) di (2,3), per ogni $t \in J$. Essa non è limitata per $t \rightarrow +\infty$, poiché si ha, per $t > 0$

$$\|U(s, t)\|_{L^2}^2 = \int_0^1 \frac{(1 - e^{-s^2 t})^2}{s^4} ds = t^{3/2} \int_0^{\sqrt{t}} \frac{(1 - e^{-x^2})^2}{x^4} dx$$

che diverge verso ∞ per $t \rightarrow +\infty$.

Dimostriamo ora il seguente:

TEOREMA III.1. - Sia $F(s, t)$ d.q.p. da $t \in J$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$, ed esista una funzione $U(s, t)$, da $t \geq 0$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$, che sia soluzione di (2,3), e sia limitata in $L^2(\mathbb{R}^n)$ per $t \geq 0$ - $\int_{\mathbb{R}^n} |U(s, t)|^2 ds \leq K$, $t \geq 0$. Allora esiste una soluzione di (2,3) ed una sola, che è definita su tutto J ed ivi L^2 -limitata.

Dimostrazione. — È ovvio, per la prop. II.4, che l'equazione non-omogenea (2,3) non può avere più di una soluzione definita su tutto J ed ivi L^2 -limitata. Sia ora $U(s, t)$ una soluzione di (2,3) definita per $t \geq 0$ ed ivi L^2 -limitata. Definiamo la successione di funzioni:

$$U_n(s, t) = U(s, t + n).$$

Esse sono definite per $t \geq -n$, e si ha:

$$(3,1) \quad \sup_{t \geq -n} \int_{R^n} |U_n(s, t)|^2 ds = \sup_{t \geq 0} \int_{R^n} |U(s, t)|^2 ds.$$

Ovviamente risulta che $U(s, t + n) = U_n(s, t)$ sarà soluzione di (2,3), ma con $F(s, t)$ sostituito da $F(s, t + n)$, e con la condizione iniziale (per $t = 0$), uguale a: $U_n(s, 0) = U(s, t)$, naturalmente nel senso debole di (2,4).

Ricordiamo adesso [I] che, condizione necessaria e sufficiente perché una funzione $G(s, t)$, debolmente continua da $t \in J$ a $L^2(R^n)$, sia debolmente quasi-periodica, è l'esistenza — per ogni successione di numeri reali $\{h_n\}_i^\infty$ — di una sottosuccessione $\{h'_n\}_i \subset \{h_n\}_i^\infty$ tale che la successione $\{G(s, t + h'_n)\}_i^\infty$ sia uniformemente convergente su $t \in J$ in H -debole, verso una funzione $H(s, t)$ che risulta d.q.p. da J a H .

Tenendo conto anche del fatto che $U(s, t)$ è L^2 -limitata per $t \geq 0$, si vede facilmente applicando il procedimento diagonale di Cantor, che esiste una sottosuccessione $\{n_k\}_i^\infty \subset \{n\}_i^\infty$ tale che: la successione $\{F(s, t + n_k)\}_i^\infty$ sia convergente uniformemente su $t \in J$ in H -debole, verso una funzione d.q.p. $G(s, t)$. Per ogni $N = 1, 2, \dots$, la funzione $U_{n_k}(s, -N)$ è definita per $k > N$, ed esiste il limite (in $L^2(R^n)$ -debole):

$$(3,2) \quad \lim_{k \rightarrow \infty}^* U_{n_k}(s, -N) = \omega_N(s).$$

Affermiamo ora che esiste:

$\lim_{k \rightarrow \infty} U_{n_k}(s, t)$, in $L^2(R^n)$ -debole, per un qualsiasi $t \in J$. La funzione $V(s, t)$ definita da questo limite è soluzione di (2,3) con termine noto $G(s, t)$, per $t \in J$, ed è limitata da $t \in J$ a $L^2(R^n)$.

Infatti, sia $t \in J$ qualsiasi; esiste N tale che $-N < t$; allora, dalla prop. II.4 risulterà che vale la relazione:

$$(3,3) \quad U_{n_k}(s, t) = e^{-s^2(t+N)} U_{n_k}(s, -N) + \int_{-N}^t e^{-s^2(t-\tau)} F(s, \tau + n_k) d\tau$$

naturalmente per $k > N$.

Ora, dalla prop. II.2, risulta che esiste, in $L^2(R^n)$ debole,

$$(3,4) \quad \lim_{k \rightarrow +\infty} U_{n_k}(s, t) = V(s, t) = e^{-s^2(t+N)} \omega_N(s) + \int_{-N}^t e^{-s^2(t-\tau)} G(s, \tau) d\tau, \quad -N < t.$$

È definita così la funzione $V(s, t)$, per ogni $t \in J$, e dalla formula precedente essa risulta soluzione di (2,3) con termine noto $G(s, t)$.

Poiché tutte le funzioni $U_{n_k}(s, t)$ sono ugualmente limitate, risulta subito che $V(s, t)$ è limitata da $t \in J$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$.

Considerando adesso, come successione iniziale, la successione $(-n_k)$, si ha che:

$$(3,5) \quad \lim_{k \rightarrow +\infty} G(s, t - n_k) = F(s, t)$$

in $L^2(\mathbb{R}^n)$ -debole, uniformemente su $t \in J$. A partire poi dalla funzione $V(s, t)$ sopra costruita, si ripetano i ragionamenti già fatti, cominciando con la successione $V(s, t - n_k)$; si ottiene così una soluzione $W(s, t)$ di (2,3) con termine noto $F(s, t)$ e che è limitata da $t \in J$ a $L^2(\mathbb{R}^n)$.

Questo ragionamento è essenzialmente dovuto a Amerio (comunicazione personale e [2]).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. AMERIO, *Funzioni debolmente quasi-periodiche*, « Rend. Sem. Mat., Univ. Padova », vol. XXX, 288-301 (1960).
- [2] L. AMERIO: a) *Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani*, Note I e II, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 1961; b) *Soluzioni quasi-periodiche, o limitate, di sistemi differenziali non lineari quasi-periodici, o limitati*, « Ann. di Mat. », 39, 97-119 (1955).
- [3] L. AMERIO, *Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spazio hilbertiano*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 28, maggio (1960).
- [4] S. BOCHNER, *Abstrakte fastperiodische Funktionen*, « Acta Math. », 61, 149-184 (1933).
- [5] H. BOHR-O. NEUGEBAUER, *Ueber lineare Differenzialgleichungen mit konstanten Koeffizienten und fast-periodischer rechter Seite*, « Gott. Nachr. », p. 8 (1926).
- [6] J. FAVARD, *Leçons sur les fonctions presque-périodiques*, Paris, Gauthier-Villars, 1933.
- [7] C. FOIAS-S. ZAIDMAN, *Almost-periodic solutions of parabolic systems*, « Ann. Sc. Norm. Sup. », Pisa, vol. XV, fasc. III (1961).
- [8] L. SCHWARTZ, *Les équations d'évolution liées au produit de composition*, « Ann. Inst. Fourier », 19-49 (1950).
- [9] L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I, II, Hermann, Paris 1950-51.

Geometria. — *Sulle V_4 di S_8 i cui spazi tangenti si appoggiano a piani assegnati.* Nota di DIONISIO GALLARATI, presentata ^(*) dal Corrisp. E. G. TOGLIATTI.

Mi sono occupato recentemente ⁽¹⁾ delle varietà differenziabili, immerse nello spazio lineare S_8 , aventi gli spazi tangenti tutti appoggiati a tre o più piani generici, ma *non seganti secondo piani alcun S_5* , e cioè non contenute in alcun cono W_7 avente come vertice un S_5 . Ritenevo che quest'ipotesi, utile per non allungare eccessivamente la ricerca e per evitare certe difficoltà rilevanti, intervenisse in modo essenziale per la validità di uno dei principali risultati raggiunti; ma un'analisi più accurata mostra che essa è di fatto superflua, contrariamente a quanto avevo affermato nel lavoro citato.

Ciò mi ha indotto a ritornare sull'argomento svincolandomi dell'ipotesi suddetta, in una Memoria in corso di stampa nella « Rivista di Matematica » dell'Università di Parma. Ivi considero soltanto V_4 che non soddisfano all'ipotesi stessa e che quindi restavano escluse nella ricerca precedente; riunendo i risultati qui ottenuti a quelli già pubblicati, pervengo alla completa classificazione delle V_4 di S_8 immerse $\mathcal{C}^{(1)}$, i cui spazi tangenti si appoggiano a tre piani generici, e delle V_4 di S_8 , immerse $\mathcal{C}^{(2)}$ i cui spazi tangenti si appoggiano a quattro piani.

Dopo aver suddiviso le V_4 di S_8 , immerse $\mathcal{C}^{(1)}$, i cui S_4 tangenti incontrano tre piani indipendenti in dodici famiglie distinte, di ciascuna delle quali assegno una rappresentazione parametrica che ne mette in evidenza le proprietà più salienti, dimostro i seguenti teoremi:

TEOREMA I. — *Le V_4 immerse $\mathcal{C}^{(2)}$ appartenenti allo spazio S_8 e non a spazi inferiori, le quali senza essere conì e senza essere composte di spazi lineari S_4 , hanno tutti gli S_4 tangenti appoggiati a quattro piani a tre a tre indipendenti, sono;*

a) *la varietà V_4^6 di C. Segre che rappresenta le coppie di punti estratti da due piani;*

b) *le serie semplicemente infinite di spazi S_3 appoggiati ai quattro piani dati;*

c) *le varietà della forma:*

$$\begin{aligned} x_0 : x_1 : \dots : x_8 &= A_0(\alpha) + B_0(\beta) : A_1(\alpha) + B_1(\beta) : A_2(\alpha) + B_2(\beta) : \\ &: A_0(\alpha) + C_0(\gamma) : A_1(\alpha) + C_1(\gamma) : A_2(\alpha) + C_2(\gamma) : \\ &: A_0(\alpha) + D_0(\delta) : A_1(\alpha) + D_1(\delta) : A_2(\alpha) + D_2(\delta) ; \end{aligned}$$

con $A_i(\alpha)$, $B_i(\beta)$, $C_i(\gamma)$, $D_i(\delta)$ funzioni arbitrarie delle variabili indicate;

(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) D. GALLARATI, *Intorno a certe V_4 di S_8 ed una proprietà caratteristica della V_4^6 che rappresenta le coppie di punti estratti da due piani*, « Ricerche di Matematica », vol. VIII, pp. 52-82 (1959).

d) *le varietà della forma:*

$$\begin{aligned} x_0 : x_1 : \dots : x_8 = & \beta : \alpha\beta : \beta\theta(\alpha) : 1 - \gamma\delta : \alpha(1 - \gamma\delta) + \delta H(\gamma) : \\ & : \theta(\alpha)(1 - \gamma\delta) + \delta\xi(\alpha)H(\gamma) : 1 : \alpha + \delta : \delta\lambda(\alpha) + \theta(\alpha), \end{aligned}$$

con $\theta(\alpha)$, $\lambda(\alpha)$, $\xi(\alpha)$ funzioni arbitrarie di α ed $H(\gamma)$ funzione arbitraria della variabile γ .

Mentre la V_4^6 di C. Segre e le più generali varietà dei tipi b) e c) non appartengono ad alcun S_5 -cono W_7 , le varietà di tipo d) son tutte situate in coni siffatti.

TEOREMA II. — *La varietà di C. Segre prodotto di due piani può essere caratterizzata tra tutte le V_4 immerse $\mathbb{C}^{(2)}$ nello spazio S_8 , dalla proprietà di avere tutti gli S_4 tangenti appoggiati a quattro piani a tre a tre indipendenti, su ciascuno dei quali sia due la dimensione dell'insieme dei punti di appoggio.*

Idrodinamica. — *Il metodo energetico nello studio dei moti ondosi.*

Nota di GIANNANTONIO PEZZOLI, presentata (*) dal Corrisp. G. SUPINO.

Il metodo energetico è inteso in idrodinamica come applicazione del principio di conservazione dell'energia associata ad un'onda che in un determinato tempo (ad esempio un periodo) attraversa una sezione fissata.

Questo metodo non è usato di frequente (1), per quanto consenta di trattare facilmente svariati casi di propagazioni ondose in liquidi perfetti.

Esso fornisce risultati di prima approssimazione (dal punto di vista teorico), ed è stato qui usato per risolvere alcuni schemi fondamentali di interesse tecnico: onde propagantesi su fondo a profondità variabile gradualmente — su fondo con una successione di discontinuità — attraverso una galleria in pressione.

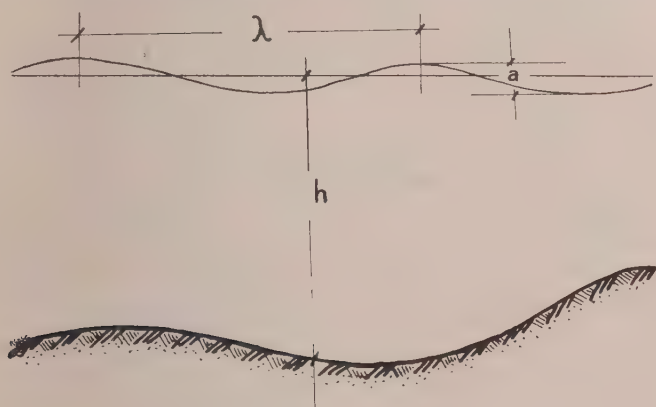


Fig. 1.

È utile ricordare (1) (2) che l'energia totale trasportata da un'onda sinusoidale semplice irrotazionale in un periodo T per unità di larghezza è data dall'espressione

$$(1) \quad E = \frac{\pi \gamma a^2}{8m} \left(1 + \frac{2mh}{\operatorname{sh} 2mh} \right) \quad (3)$$

dove $m = (2\pi/\lambda)$, mentre il significato di h , λ , a risulta chiaro dalla fig. 1

(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) M. MICHE, *Mouvements ondulatoires de la mer, en profondeur constante ou décroissante. Forme limite de la houle lors de son déferlement. Applications aux digues marines*, «Annales des ponts et chaussées», 1944.

(2) J. J. STOKER, *Water Waves*, Interscience publisher. New York-London.

(3) Questa energia è uguale a quella di un'onda rotazionale, sempre di prima approssimazione, come ha mostrato MICHE, op. cit., ed è valutata calcolando l'energia che attraversa una sezione del bacino di profondità h e larghezza unitaria, durante il tempo T . Il liquido s'intende animato dal solo moto ondoso.

e γ è il peso specifico del liquido. Supporremo nel seguito di occuparci sempre di onde periodiche nel tempo per un osservatore fisso rispetto al fondo, e aventi armoniche trascurabili rispetto alla frequenza fondamentale. Supporremo inoltre trascurabile l'influenza dei fenomeni localizzati.

1. - Come primo caso esaminiamo il comportamento di un'onda che provenendo da una sezione del bacino (di larghezza costante), avente profondità h_1 , si propaga fino a portarsi in una sezione di profondità h_2 .

Nello studio che segue, potremo prescindere dal considerare l'onda riflessa solo se la variazione di h in un tratto assegnato è molto lenta (caso *a*). Tuttavia nel seguito mostreremo come si può tener conto anche di quest'ultima (caso *b*).

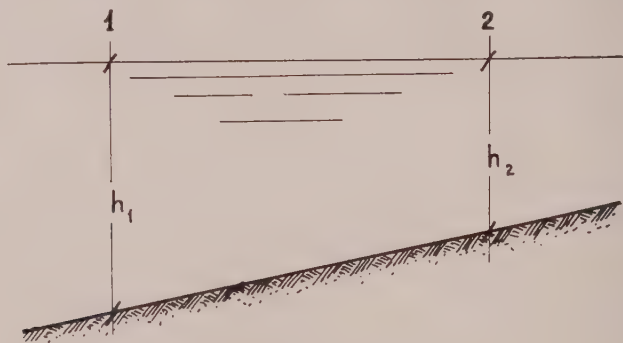


Fig. 2.

a) Dovendo essere in un periodo uguali le energie che attraversano le sezioni 1 e 2 (fig. 2), si avrà:

$$(2) \quad \frac{a_1^2}{m_1} \left(1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1} \right) = \frac{a_2^2}{m_2} \left(1 + \frac{2 m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2 m_2 h_2} \right)$$

per la costanza del periodo sarà inoltre

$$(3) \quad m_1 \operatorname{tgh} m_1 h_1 = m_2 \operatorname{tgh} m_2 h_2.$$

Le (2) e (3) forniscono la soluzione del problema, in quanto determinato m_2 dalla (3) la (2) fornisce subito:

$$(4) \quad \frac{a_2}{a_1} = \sqrt{\frac{\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1} \right)}{1 + \frac{2 m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2 m_2 h_2}}}.$$

b) Nell'eventualità che si voglia considerare anche la riflessione, scritta ancora la relazione di costanza dell'energia attraverso le due sezioni (riferendoci sempre alla fig. 2), tenuto conto che l'onda riflessa nella sezione 1 avrà ampiezza a_r e $m_r = m_1$, si ha:

$$(5) \quad \frac{a_1^2}{m_1} \left(1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1} \right) - \frac{a_r^2}{m_1} \left(1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1} \right) = \frac{a_2^2}{m_2} \left(1 + \frac{2 m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2 m_2 h_2} \right).$$

A questa va associata la condizione (3) di costanza del periodo, che determina m_2 : in più scriveremo la condizione approssimata di continuità del pelo libero:

$$(6) \quad a_1 - a_r = a_2.$$

Avendo posto ora

$$(7) \quad K = \sqrt{\frac{m_2 \left(1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1} \right)}{m_1 \left(1 + \frac{2 m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2 m_2 h_2} \right)}}$$

si ottiene dalla (5)

$$\frac{a_1^2 - a_r^2}{a_2^2} = \frac{1}{K^2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{1 + \frac{2 m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2 m_2 h_2}}{1 + \frac{2 m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2 m_1 h_1}}$$

ed eliminando a_r con la (6) si ha infine

$$(8) \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{1 + \frac{1}{K^2}}.$$

La relazione così ottenuta, differisce da quella trovata dal Miche senza tener conto dell'onda riflessa (vedi op. cit.).

In effetti il Miche, considerando un'onda che procede dall'alto mare ⁽⁴⁾ verso la riva, scrive la formula che segue e che è un caso particolare della (4), avendo posto $\frac{2 \pi h_2}{\lambda_2} = \tau$, dopo aver effettuato il passaggio al limite per $\frac{h_1}{\lambda_1} \rightarrow \infty$,

$$(9) \quad \frac{a_2}{a_1} = \sqrt{\frac{1}{\operatorname{tgh} \tau \left(1 + \frac{2 \tau}{\operatorname{sh} 2 \tau} \right)}}$$

e da questa deduce le caratteristiche dell'onda nel suo passaggio su fondali di differente profondità.

Tenendo conto dell'onda riflessa, con le stesse notazioni, otteniamo il rapporto delle ampiezze come segue:

$$(10) \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{1 + \operatorname{tgh} \tau \left(1 + \frac{2 \tau}{\operatorname{sh} 2 \tau} \right)}.$$

Le formule (9) e (10) sono poco discoste fra di loro, salvo che nella zona prossima alla riva; ciò si può controllare dalla rappresentazione grafica di fig. 3.

Il punto di minima ampiezza si verifica per entrambe le relazioni anzidette per $\tau = 1,198$; la (9) dà $a_2/a_1 = 0,913$ e la (10) $a_2/a_1 = 0,910$, valori

(4) In questa zona si intende che è $\frac{h_1}{\lambda_1} \rightarrow \infty$.

praticamente coincidenti, mentre il punto isometrico coincide esattamente e si verifica per $\tau = 0,639$.

Per $\tau < 0,5$ l'errore ε su a_2/a_1 cresce rapidamente dal 7% all'infinito, ed è rappresentabile in valore assoluto con lo sviluppo asintotico

$$|\varepsilon| = \frac{1}{\sqrt{2}\tau} - \frac{2}{1+2\tau}.$$

Questo vuol dire che quando $\lambda_2 > 4\pi h_2$ non si può fare affidamento sulla formula del Miche, in specie se si tratta di valutare le caratteristiche di fran-

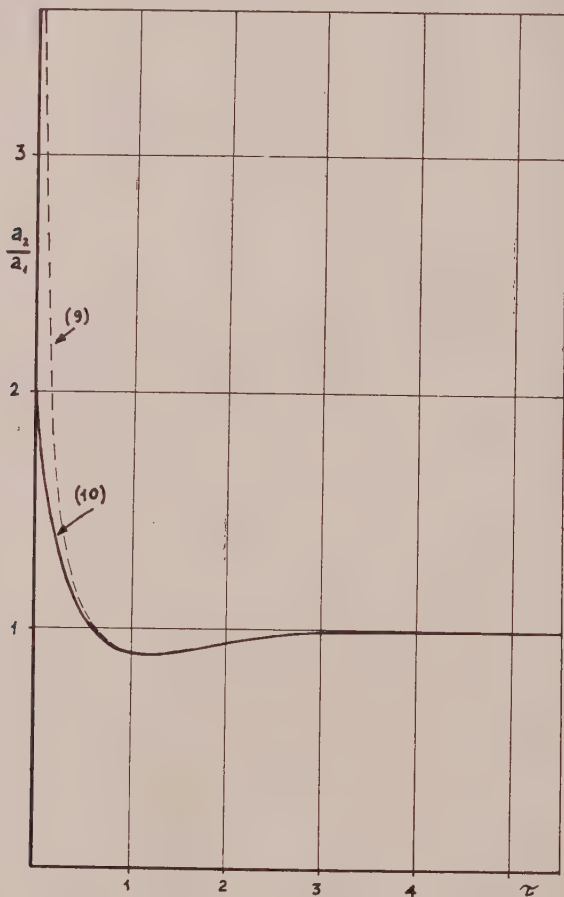


Fig. 3.

gimento di un'onda che dal largo raggiunge un fondale abbastanza basso.

La (9) mostrerebbe infatti che le onde si frangono assai prima del previsto.

2. - Il procedimento può essere ancora utile per ricercare i coefficienti di trasmissione (e di riflessione) in tutti i casi di propagazione

Le m_n risultano a loro volta determinate da un'altra serie di $n-1$ equazioni del tipo

$$(14) \quad m_i \operatorname{tgh} m_i h_i = m_{i+1} \operatorname{tgh} m_{i+1} h_{i+1}$$

per $1 \leq i \leq n-1$.

Si deve tener presente che questo metodo di soluzione non tiene conto dei frangimenti di onde che possono verificarsi per il raggiungersi delle condizioni di frangimento.

La possibilità che l'onda sia stabile, dovrà quindi essere verificata dopo ottenuta la soluzione con il metodo energetico, utilizzando la relazione che dà l'ampiezza di frangimento a_f ⁽⁵⁾:

$$(15) \quad \frac{a_f}{\lambda} = 0,14 \operatorname{tgh} \frac{2\pi h}{\lambda}$$

Qualora infatti risultasse che in un punto l'onda raggiunge un'ampiezza tale da frangersi, l'energia andrebbe quasi totalmente dissipata e il proseguimento del calcolo non avrebbe più senso in quanto l'onda non esisterebbe più.

Per ricondurci ad un esempio reale, diamo la soluzione esplicita nel caso di una gradino, saliente o discendente, sul fondo; vedi le figg. 5 b) e 5 a):

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_1}{m_2} = \frac{\operatorname{tgh} m_2 h_2}{\operatorname{tgh} m_1 h_1} \\ \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{1 + \frac{m_1}{m_2} \frac{1 + \frac{2m_2 h_2}{\operatorname{sh} 2m_2 h_2}}{1 + \frac{2m_1 h_1}{\operatorname{sh} 2m_1 h_1}}} \end{array} \right.$$

Se le onde possono considerarsi lunghe prima e dopo la variazione di h , cioè ⁽⁶⁾ se $(\lambda/h) > 25$, le (16) si riducono a:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_1}{m_2} = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}} \\ \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{h_2}{h_1}}} \end{array} \right.$$

Quest'ultimo caso, di onde molto lunghe, è stato risolto direttamente, in modo esatto, dal Poincaré ⁽⁷⁾.

(5) Vedi MICHE, op. cit. La formula (15) è data dal Miche senza dimostrazione, con la sola asserzione che si tratta di una formula che rappresenta bene l'andamento di a_f/λ per un campo sufficientemente esteso di valori di h/λ .

La formula si può tuttavia dedurre come semplice applicazione del teorema di Bernoulli, come sarà mostrato in altra Nota.

(6) G. PEZZOLI, *Osservazioni sulle perturbazioni nei canali a pelo libero e sopra alcuni aspetti particolari dei moti ondosi*, « L'Energia Elettrica », 1958.

(7) H. POINCARÉ, *Leçons de Mécanique celeste*. Tome III.

Le formule risolutive coincidono con le (17), cosa che prova l'esattezza del risultato ottenuto in un caso particolare e attesta in generale l'efficacia del metodo.

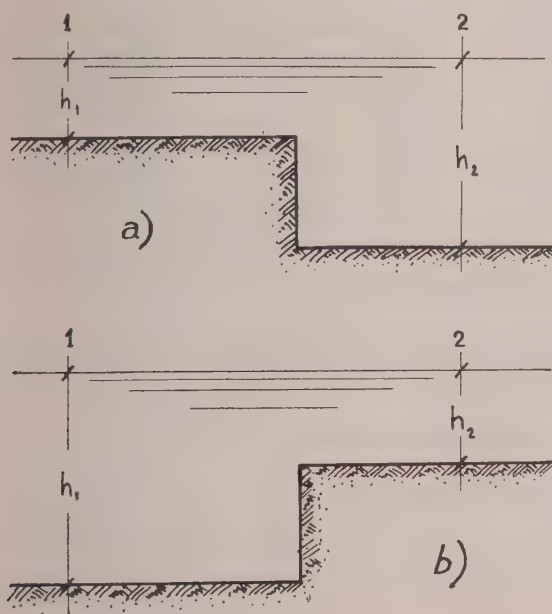


Fig. 5.

3. I casi precedentemente trattati hanno in comune la continuità del pelo libero; con il metodo energetico è possibile studiare in modo semplice anche qualche situazione in cui questa continuità non vi sia.

L'esempio tipico in questo genere di problemi è illustrato in fig. 6: l'onda che proviene dal lato della sezione 1 si propaga attraverso una galleria in pressione che sbocca di nuovo in un bacino a pelo libero. Assegnata l'ampiezza e la lunghezza d'onda in 1 si tratta di calcolare le stesse grandezze in 2, ferme restando le condizioni e le ipotesi generali.

È intanto ovvio che saranno uguali le lunghezze d'onda, quindi

$$(18) \quad m_1 = m_2 = m$$

ed anche per l'onda riflessa dalla parete immersa sarà

$$(19) \quad m_r = m_1 = m.$$

Il bilancio energetico scritto per le sezioni 1 e 2, dà, viste le (18) e (19):

$$(20) \quad a_1^2 - a_r^2 = a_2^2$$

mentre si può scrivere un'altra relazione tenendo conto che l'energia che attraversa la sezione 1' è la medesima che attraversa la 2.

Per calcolare l'energia che passa attraverso la sezione $1'$, si può considerare l'ampiezza dell'onda il cui livello medio è dato dalla retta r prolungamento del fondo della traversa.

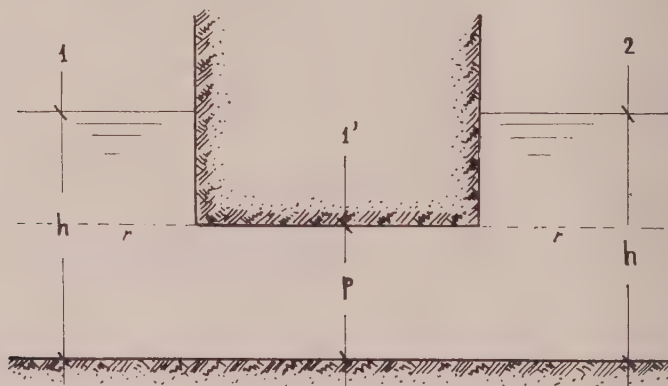


Fig. 6.

Con le notazioni della fig. 6, e ponendoci ad una certa distanza dalla traversa stessa, dato che trascuriamo l'influenza dei fenomeni localizzati, sappiamo che l'ampiezza a_p dell'onda alla profondità $h - p$, è data da

$$a_p = (a_1 - a_r) \frac{\text{sh } mp}{\text{sh } mh}.$$

Pertanto l'eguaglianza dell'energia fra $1'$ e 2 darà

$$(21) \quad (a_1 - a_r)^2 \frac{\text{sh}^2 mp}{\text{sh}^2 mh} \left(1 + \frac{2 mp}{\text{sh } mh} \right) = a_2^2 \left(1 + \frac{2 mh}{\text{sh } 2 mh} \right).$$

Associando la (20) alla (21) si ottiene la soluzione del nostro problema; posto infatti

$$\bar{K} = \sqrt{\frac{1 + \frac{2 mp}{\text{sh } 2 mp}}{1 + \frac{2 mh}{\text{sh } 2 mh}}}$$

risulta immediatamente:

$$(22) \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{\frac{\text{sh } mp}{\text{sh } mh} \bar{K} + \frac{\text{sh } mh}{\text{sh } mp} \frac{1}{\bar{K}}}$$

e per onde molto lunghe, essendo $2 mh \rightarrow 0$ e $p \leq h$ è:

$$\bar{K} = 1$$

e

$$(23) \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{2}{\frac{h}{p} + \frac{p}{h}}.$$

Questo caso è stato studiato da Takano ⁽⁸⁾ e Macagno ⁽⁹⁾ in modo più generale ma assai più complesso.

I risultati ottenuti non sono però dati in forma esplicita e richiedono laboriose calcolazioni eseguite in massima parte con calcolatori elettronici per giungere ad essere praticamente utilizzabili.

Inoltre i risultati sperimentali di Macagno non sempre trovano una buona concordanza con quelli teorici. In ogni caso, l'accordo è migliore con la teoria di Takano.

Non vi è la possibilità di confrontare le esperienze di Macagno con i risultati teorici di questo lavoro, perché le esperienze citate sono state sempre eseguite in condizioni troppo lontano da quelle assegnate per la validità della presente trattazione; in particolare non è rispettata la condizione che la lunghezza delle galleria sia abbastanza grande rispetto a quella delle onde che l'attraversano, pertanto assumono importanza predominante i fenomeni localizzati.

(8) K. TAKANO, *Effets d'un obstacle parallélépipédique sur la propagation de la houle*, La Houille Blanche, Maggio 1960.

(9) E. O. MACAGNO, *Houle dans un canal présentant un passage en charge*, La Houille Blanche, 1953.

Radioastronomia. — *Radio emission at 21 cm in a region close to the κ and χ Persei cluster.* Nota di MARGHERITA HACK, presentata (*) dal Socio F. ZAGAR.

DESCRIPTION OF THE LINE PROFILES.

The subject of this investigation is represented by the area contained within the full line shown in fig. 1.

Between latitudes -6° and -10° and longitudes 94° and 98° the profiles of the 21 cm are very complex. There are several peaks at a Doppler shift of about $+50$ kc/s, $+100$ kc/s, $+150$ kc/s, generally seriously blended with the peak of the local hydrogen, and some other peaks shifted approximately $+230$ kc/s, $+280$ kc/s, $+320$ kc/s, which are also blended with each other. These show the existence of H I complexes which generally are not clearly separated either in apparent position or in velocity (fig. 2).

In the area contained between $l^I = 98^\circ$ and $l^I = 110^\circ$, and between $b^I = -7^\circ$ and $b^I = -16^\circ$, the line profiles often present one or two peaks separated from the local one (fig. 3); more precisely at a Doppler shift of about $+225$ kc/s, corresponding to a radial velocity of -48 km/s, we find an appreciably strong peak, easily visible and emerging on the background of the Perseus arm (fig. 1). Another strong peak at a Doppler shift of about $+125$ kc/s, corresponding to a radial velocity of -25 km/s is found in the area shown also in fig. 1. These two peaks suggest the existence of two complexes of H I, which, if the radial velocity is interpreted as due to the galactic rotation, are placed: the first in the Perseus arm, at a distance from the sun of about 2.6 kpc, and the second between the Orion and Perseus arm, at a distance from the sun of approximately 1.3 kpc ^(*). We point out that there is a considerable overlapping of the areas covered by the two complexes.

THE ISOPHOTES IN THE PLANE FREQUENCY-LATITUDE.

The variation of the line profiles with the position in space can best be shown by means of isophotes on the plane (v , b), relative to different longitudes. These isophotes are derived by measuring scale divisions on the profiles by units of ten kc/s (fig. 4 *a, b, c, d, e*). The scale division numbers multiplied by 2.3 give a unit division or (if the present calibration of the Dwingeloo radio-telescope is right) a brightness temperature in Kelvin degrees.

(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) G. WESTERHOUT, « B.A.N. », 13, 201 (1957).

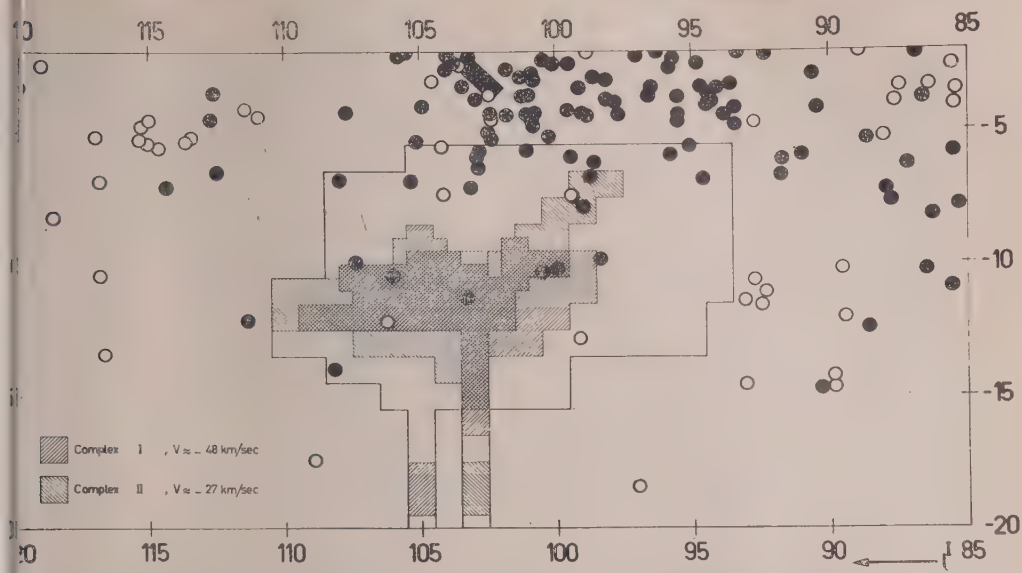


Fig. 1. — The area object of this investigation, and the areas covered by the two complexes. The black dots represent B stars at distance greater than 1 kpc, the open circles at distance less than 1 kpc. The black rectangular area at $l^I = 102.5^\circ$ and $b^I = -3^\circ$ represents the h and χ Persei cluster.

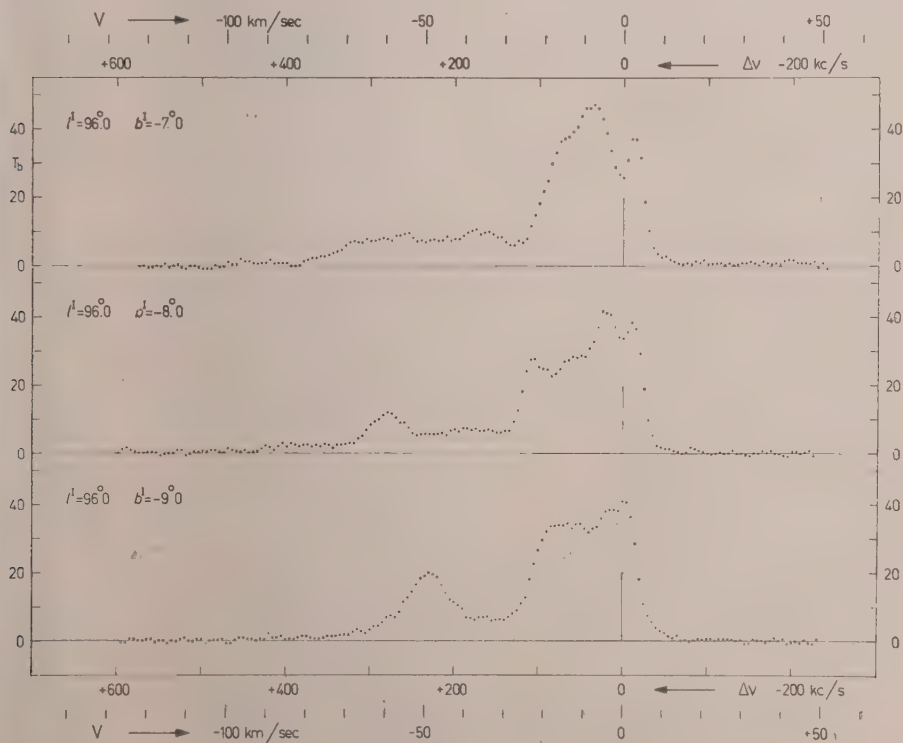


Fig. 2. — Profiles of the 21 cm line.

From these isophotes can be seen: 1) how sharply the complex at a Doppler shift of $+225$ kc/s is separated from the galactic plane and from the other peaks; 2) the same sharp separation from the galactic plane is shown by the complex corresponding to a Doppler shift of $+125$ kc/s; the corresponding peak emerges on the background of hydrogen with a radial velocity between 0 and -40 km/s.

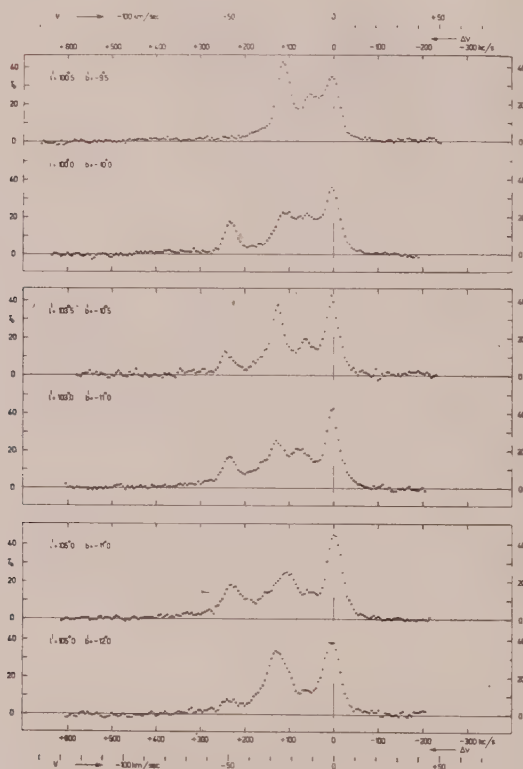


Fig. 3. - Profiles of the 21 cm line in the area where the two complexes are present.

We can sum up the aspect of the isophotes on the plane (v, δ) , as follows:

- $l^I = 94^\circ$ } Complexes at a Doppler shift of $+150$ kc/s are blended
- $= 95$ } with the local peak. Complexes at a Doppler shift of
- 96 } $+200$ to $+320$ kc/s are blended with each other.
- 97 Presence of a complex at Doppler shift of $+230$ kc/s, which is well separated from the galactic plane. No peak is visible around $+125$ kc/s.
- 98 Almost nothing is visible at $+230$ kc/s; beginning of the complex at $+140$ kc/s.

- 99 Complexes at + 140 and + 225 kc/s are well separated in velocity and space.
- 100 At these longitudes the two complexes at + 125 and
- 101 + 225 kc/s are well separated in velocity and space. The
- 102 only exception is at $l = 102^\circ$, where the peak at + 125
- 103 kc/s is strongly blended with a peak at + 80 kc/s. At
- 104 longitudes 103 and 105 there may be a connection in ve-
- 105 locity between the two complexes at + 125 and + 225
- 106 kc/s. Another peak appears at a Doppler shift of + 250
- 106 kc/s, and latitudes -18° and -19° and longitude 105° .
- 107 The two complexes are still well separated in space and
- 107 velocity. Their intensities become weaker.
- 109 The complex at + 225 kc/s has almost disappeared.
- 109 The complex at + 125 is much weaker. At $l = 110^\circ$
- 110 and $b^l = -11^\circ$ and -12° two condensations are visible
- 110 at Doppler shifts of + 140 and + 200 kc/s.

By means of these isophotes the edges of the complexes are determined as shown in fig. 1. If we consider the shape of the two main complexes we see that they are more extended in the direction parallel to the galactic equator. This is a feature common to several dark and bright nebulae, and according to Shajn⁽²⁾ must be imputed to the magnetic field, which allows the gas to expand only along the magnetic line of force.

MASS, DENSITY AND MOTIONS OF THE COMPLEX AT AVERAGE DOPPLER SHIFT OF + 225 kc/s.

The isophotes on the plane (v, b) give the brightness temperatures at a given frequency in a given location: hence they include the contribution of the complexes and of the background of the diffuse interstellar matter. For the sake of deriving the total mass of the H I complex we have also measured the area of the peak at average Doppler shift of + 225 kc/s; this area has been measured on the background, subtracting hence the effect of the emission of the diffuse interstellar matter. The isophotes (fig. 5), on the plane (l, b^l) show that the number of H I atoms per square centimeter changes from $0.1 \cdot 10^{20}$ to $2.9 \cdot 10^{20}$. These numbers are derived as usual from the relation⁽³⁾

$$N_{\text{H}} \text{ atoms cm}^{-2} = 1.835 \cdot 10^{18} \int_{-\infty}^{+\infty} T_b dV.$$

with dV in km/s.

(2) G. A. SHAJN, « Russ. A. J. », 32, 381 (1955).

(3) H. C. VAN DE HULST, C. A. MULLER, J. H. OORT, « B.A.N. », 12, 117 (1954).

The average difference between two independent observations of the same area in the sky is $0.18 \cdot 10^{20}$ atoms cm^{-2} .

The isophotes show the remarkable existence of small patches of high intensity ($2 \cdot 10^{20}$ or $3 \cdot 10^{20}$ at. cm^{-2}) surrounded by areas of much lower intensity.

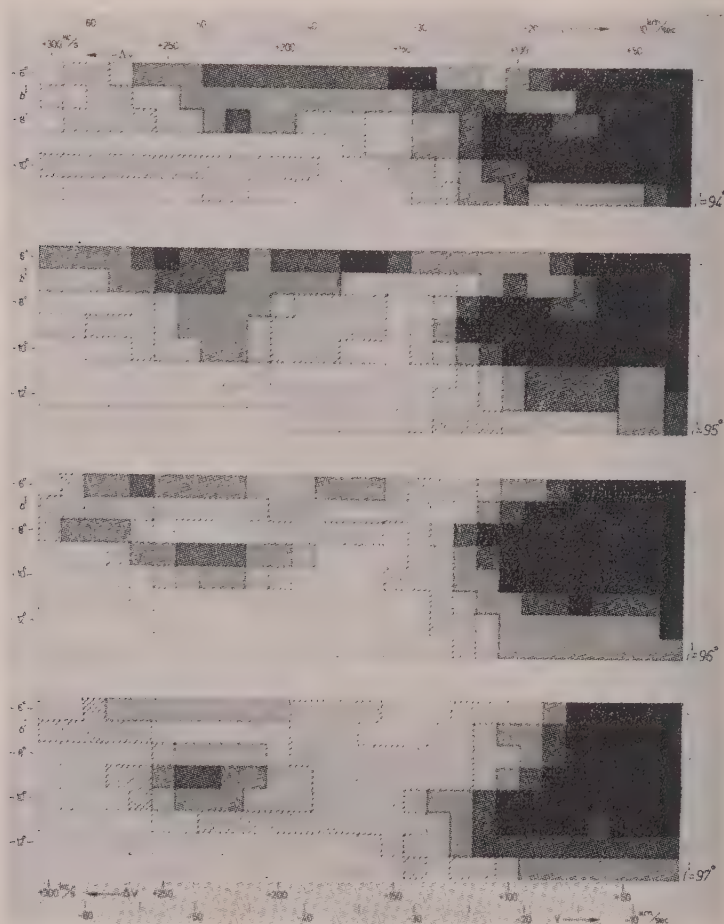


Fig. 4a. — Contours in the plane v, δ^1 .

Assuming for the complex a distance of 2.65 kpc, its dimensions are: 460 pc in the direction parallel to the galactic plane, and 290 pc in the direction normal to the galactic plane. Its area is about 28 square degrees; hence for the total mass of the cloud we find:

$m = 78 \cdot 10^{60}$ H I atoms $= 130 \cdot 10^{36} g = 6.5 \cdot 10^4$ solar masses. Assuming for the depth of the complex a value of the same order of magnitude as the two other dimensions, i. e. 200 pc, we find an average density of the order

of $0.2 \text{ atoms cm}^{-3}$. This value must be compared with the average density on the galactic plane, at the same longitudes, which is $1.4 \text{ atoms cm}^{-3}$ and with the average density of the region surrounding the complex, which is 0.05 at. cm^{-3} .

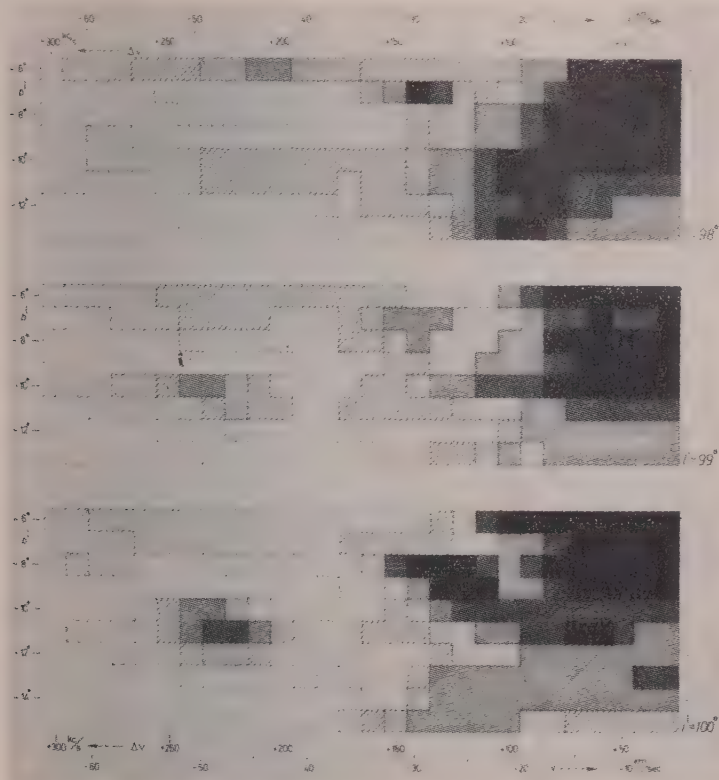


Fig. 4b. - Contours in the plane v, δ^I .

The Doppler shift of the peak corresponding to the complex is always in a very constant position, showing that the relative motions of the different parts of the complex are very small. The variation ranges from 212 kc/s to 242 kc/s (the average difference between two independent observations of the same location in the sky is 2.4 kc/s).

The half-width of the peaks corresponding to the complex are on the average of 34 kc/s, which is equivalent to 7 km/s. Therefore the turbulent motions would be of the order of 3.5 km/s.

THE COMPLEX AT AVERAGE DOPPLER SHIFT OF $+125 \text{ kc/s}$.

Accurate measurements of the areas of the peaks have been possible for several positions within the complex, but sometimes the peaks are too badly blended with the local peak and another peak at Doppler shift of about

+ 50 kc/s, and no measurement has been possible in these cases. The isophotes for this complex (fig. 6) show that the number of atoms per square centimeter in a column of length equal to the depth of the complex is included between $0.3 \cdot 10^{20}$ and $4.4 \cdot 10^{20}$ atoms cm^{-2} . If we assume for the complex a

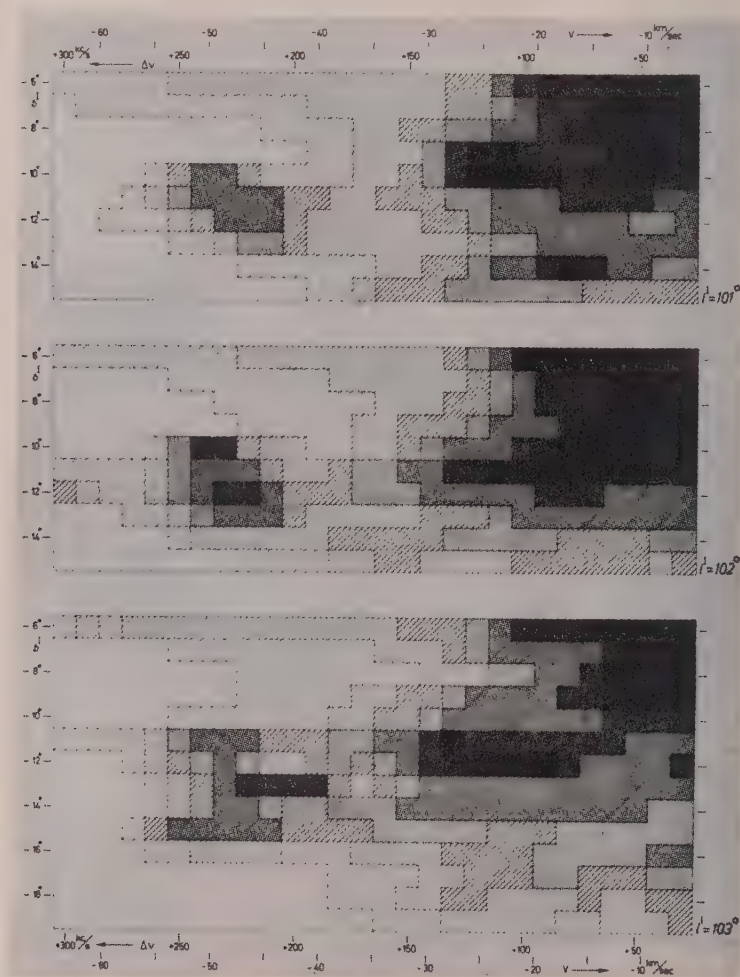


Fig. 4 c. - Contours in the plane $v, \delta I$.

distance of 1.3 kpc from the sun, since the area covered by it is 40 square degrees, we find for the mass, $m = 59 \cdot 10^{60}$ H I atoms $= 98 \cdot 10^{36} g = 4.9 \cdot 10^4$ solar masses. Assuming for the depth a value of 200 pc, we find an average density of the order of 0.3 atoms cm^{-3} . The range of the Doppler shift of the peaks is contained between +100 and +145 kc/s. The half-width of the peaks is on the average of 38 kc/s; the line profiles are generally sharper

at latitudes -7° to -10.5° , with an average half-width of 29.5 kc/s and broader between -11° and -13° , with an average half-width of 44.5 kc/s. In these last positions the blending with other peaks closer to the sun is stronger.

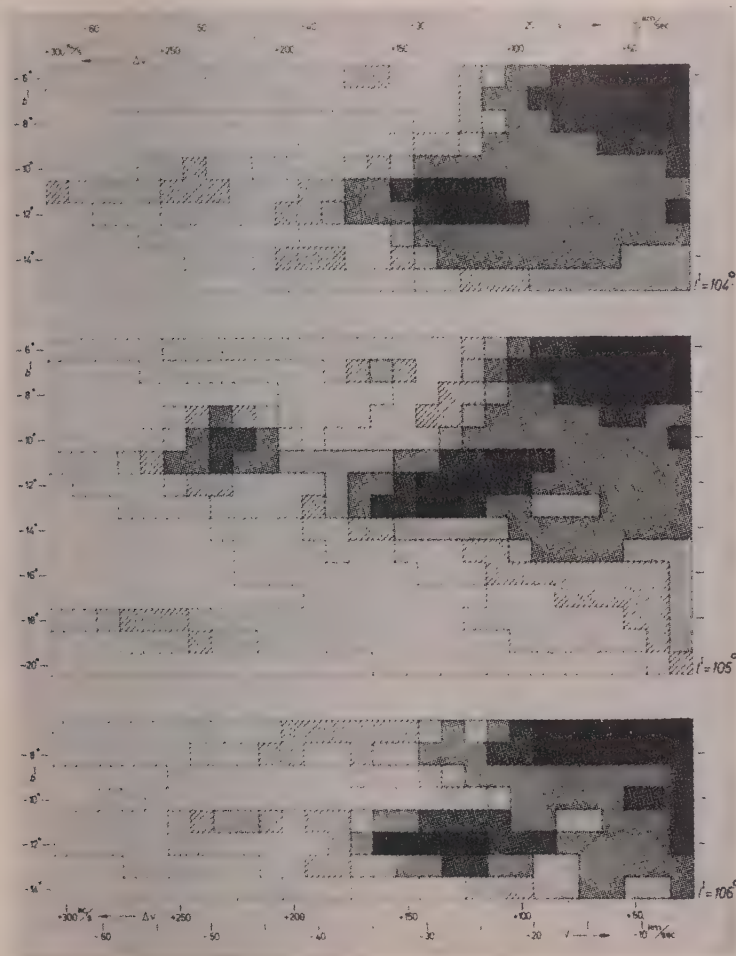


Fig. 4d. — Contours in the plane v, b^I .

POSSIBILITY OF A CONNECTION BETWEEN THE TWO COMPLEXES AND BETWEEN THEM AND THE "CLUSTER" h AND χ "PERSEI".

A very interesting fact concerning the two complexes at $+225$ and $+125$ kc/s is that both of these concentrations of hydrogen show the same sharp separation from the galactic plane. It is possible that these two com-

pléxes are completely separated in space, one in the Perseus arm, the other between the Orion and the Perseus arm, at the distances suggested by their radial velocities, and that they are only casually placed in the same direction as seen from the sun. But their common sharp separation from the galactic plane, their similar apparent position, and the nearness of the complex in the Perseus arm to the h and χ Persei cluster suggest that there is some connection

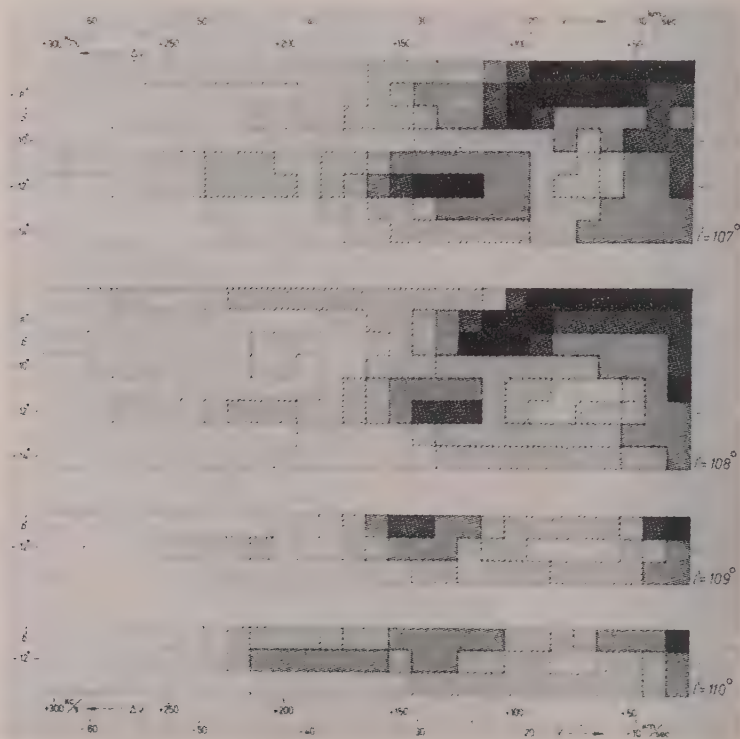


Fig. 4e. — Contours in the plane v, b^I .

between the two complexes and between these and the cluster. The radial velocity of the cluster with respect to the local standard of rest is -38 km/s. We point out that the velocity of the cluster is approximately the average of the radial velocities of the two complexes: -48 km/s and -25 km/s. Therefore we suggest that the two complexes are expanding from a common center, possibly the cluster, the one coming in our direction, the other going in the opposite direction at a velocity of about 10 km/s. If the z -velocity of the gas is of the same order, in the case of uniform expansion the gas would employ $30 \cdot 10^6$ years to go from the position of the cluster to the position where the complexes are found. This time is one order of magnitude larger

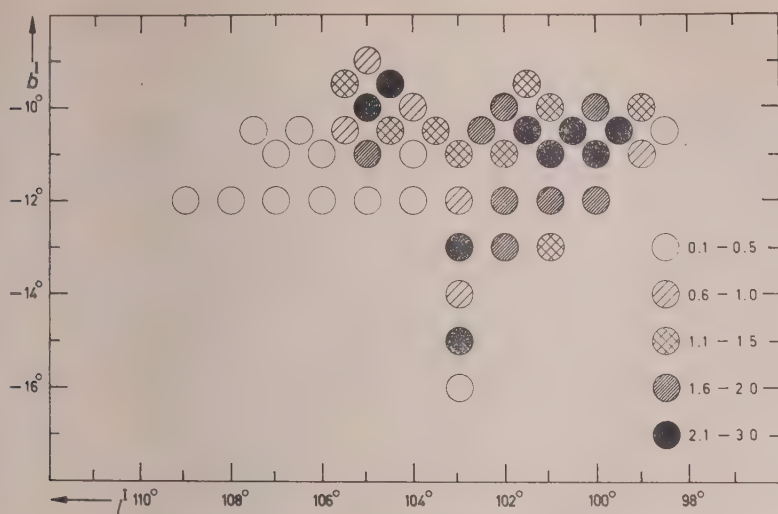


Fig. 5. - Density of H I for the complex I.

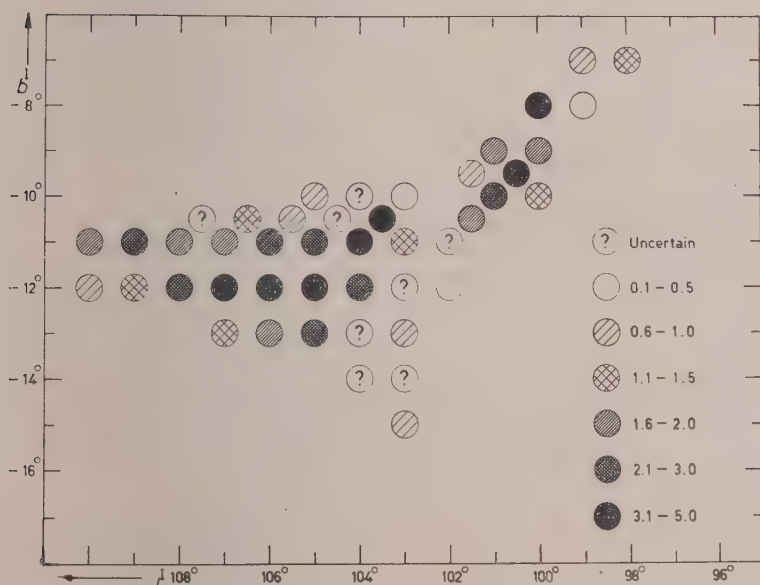


Fig. 6. - Density of H I for the complex II.

than the age of the cluster⁽⁴⁾; therefore if the complexes are formed of gas escaped from the cluster this escape would have occurred before the formation of stars. But it is more probable that these complexes are shot out at

(4) A. SANDAGE, *Stellar populations*, edited by D. J. K. O'Connell, p. 41 (1958).

higher initial velocities as a consequence of the explosion of a supernova. The kinetic energy of expansion of the two complexes is of the order of 10^{50} ergs, i.e. of the same order of magnitude of the energy developed in the explosion of a supernova.

If the two complexes are really connected we can expect that the density of the gas and the masses are of the same order for both. We have seen that we can derive the densities $n = 0.2$ atoms cm^{-3} and $n = 0.3$ atoms cm^{-3} respectively for the complex at $+225$ kc/s and at $+125$ kc/s. The total mass of this last complex would be $7.5 \cdot 10^4$ solar masses if we assume it to be at a distance of about 2 kpc from the sun, i.e. equal to the distance of the cluster. The mass of the other complex, at the same assumed distance would be $4.5 \cdot 10^4$ solar masses. Hence the two complexes appear to be comparable in mass and dimensions.

Taking in account the mass and dimensions of the two complexes, we find that the escape velocity from them is of the order of 1.5 km/s. Since the internal motions have velocities of the order of 3.5 km/s the complexes will evaporate.

A search has been made of stars of spectral type earlier than B 6 with R. A. between 0^h and 4^h , and D between $+43^\circ$ and $+56^\circ$, i.e. an area which includes those occupied by the two complexes (fig. 1). We can see that from the galactic cluster λ and χ *Persei* (R. A. $2^h 16^m$; D $+56^\circ 54'$) a current of stars appear to spread out of the galactic plane. A higher concentration of B type stars is found within and near the area occupied by the two complexes than in the other regions at the same galactic latitude. Perhaps this higher concentration of stars is due only to a casual coincidence, but it is also possible that the stars are really connected to the complexes, and that the cluster and the complexes have a common origin.

I am grateful to Prof. A. Blaauw, director of the Astronomical Institut in Groningen, and to Mr. H van Woerden, for the opportunity given to me of studying part of their tracings, and for many discussions and suggestions. I am also grateful to Prof. M. Minnaert, president of Commission 38 of the International Astronomical Union, and to Prof. G. Puppi, director of the Physics Institut "Augusto Righi" in Bologna, for the financial aid, which made possible my stay in Groningen.

Elettrochimica. — *Potenziali ed affinità elettrochimici nella cinetica elettrica.* Nota di PIERRE VAN RYSSELBERGHE (*), presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

In uno studio ⁽¹⁾ del problema della sovratensione di idrogeno (1949) ed in una serie di successivi lavori ^(2,3,4,5), sui fondamenti della cinetica elettrochimica, l'autore ha dedotto espressioni delle velocità di reazione, delle correnti, in termini dei potenziali elettrochimici delle specie reagenti, che partecipano ai diversi stadi del processo stazionario. L'autore ha insistito sul punto che una specie reagente deve influenzare la velocità di reazione tramite quella combinazione del rispettivo potenziale chimico e dell'energia potenziale elettrica, che è rappresentata dal potenziale elettrochimico nella posizione, nella zona di transizione tra elettrodo e soluzione, dove la reazione ha effettivamente luogo.

L'usuale trattazione di cinetica elettrodica consiste in una combinazione intuitiva di principi, o metodi, propri della cinetica chimica, con fattori empirici, introdotti per mettere in conto l'influenza della differenza di potenziale elettrico, tra elettrodo e soluzione, sulla velocità del processo elettrodico.

Inoltre, sono state svolte considerazioni qualitative, sulla base di curve di energia potenziale, tracciate ad arbitrio; mentre grandezze termodinamiche sono state introdotte senza una base adeguata; cosicché, su siffatte incerte basi, si sono ricercate ed, in una certa misura, riconosciute, correlazioni tra le sovratensioni da un lato, e ad esempio il calore di adsorbimento dell'idrogeno atomico sul metallo elettrodico, od il lavoro di estrazione elettronico di questo, dall'altro.

Il coefficiente di trasferimento non ha mai trovato una definizione esente da ambiguità; mentre per il processo inverso, è pressoché sempre ammesso che sia il coefficiente di trasferimento il complemento rispetto all'unità del coefficiente che compete al processo diretto.

L'autore nel 1958 ⁽⁶⁾ ha proposto una trattazione della condizione stazionaria delle reazioni chimiche, sulla base di una definizione di reazioni elementari

(*) Department of Chemistry - Stanford University, Stanford, U.S.A.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) P. VAN RYSSELBERGHE, « Journ. Chem. Phys. », 17, 1229 (1949).

(2) P. VAN RYSSELBERGHE, « Journ. Chim. Phys. », 49, C 47 (1952).

(3) P. VAN RYSSELBERGHE, « Journ. Chem. Phys. », 20, 1522 (1952).

(4) P. VAN RYSSELBERGHE, *Electrochemical Affinity*. Hermann, Paris 1955.

(5) P. VAN RYSSELBERGHE, « Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet. », 8th Meeting, 405 (1958). Butterworths, London.

(6) P. VAN RYSSELBERGHE, « Journ. Chem. Phys. », 29, 640 (1958).

tali che le loro velocità siano conformi all'equazione di Marcelin-De Donder:

$$(I) \quad v = (1/\lambda) \cdot [\exp(\vec{A}/RT) - \exp(\overleftarrow{A}/RT)] \\ = v_e \{ \exp[(\vec{A} - \vec{A}_e)/RT] - \exp[(\overleftarrow{A} - \overleftarrow{A}_e)/RT] \}$$

in cui v è la velocità di reazione definita secondo De Donder ⁽⁷⁾:

$$(2) \quad v = d\xi/dt$$

ξ essendo il grado di avanzamento della reazione e t il tempo; $1/\lambda$ è una funzione estensiva della temperatura (T) e della pressione; \vec{A} ed \overleftarrow{A} sono le affinità, secondo De Donder ⁽⁷⁾ per i processi: diretto e inverso rispettivamente; $\overleftarrow{A}_e = \vec{A}_e$ essendo il loro valore comune all'equilibrio; R è la costante molare dei gas; v_e è il valore comune, all'equilibrio, delle velocità di reazione: diretta e inversa. Le affinità: \vec{A} , \overleftarrow{A} ; $\vec{A}_e = \overleftarrow{A}_e$ sono uguali alle corrispondenti sommatorie dei potenziali chimici. L'autore ha potuto trarre da tale relazione (che sarà nel seguito, indicata come «equazione MD») alcune interessanti conseguenze: definizioni rigorose degli stadi cineticamente decisivi e dei cosiddetti «stadi di equilibrio», una significativa connessione con la «teoria della velocità assoluta di reazione», ed altre ancora.

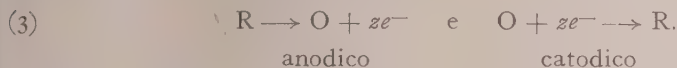
L'autore ha ora stabilito che l'applicazione della formula di MD alle condizioni di stazionarietà di un processo elettrochimico, con sostituzione dei potenziali e delle affinità elettrochimici al posto di quelli chimici, conduce ad una trattazione ineccepibile e logica della cinetica elettrodica, la quale migliora e generalizza le precedenti trattazioni preliminari dell'autore. Nella presente Nota, sarà discussa una relazione, che presenta alcune analogie formali con la equazione MD, e che si riconoscerà coincidente, prescindendo da differenze accessorie di notazioni, con quella che compare in varie trattazioni correnti di cinetica elettrodica per le quali essa è accettata come indiscusso punto di partenza. Tale relazione presenta inoltre stretta simiglianza, ma anche una essenziale diversità rispetto ad un'altra relazione, frequentemente usata, e basata sulla combinazione di due equazioni di Tafel. Noi indicheremo la prima come «equazione PT» (pseudo-Tafel) e la seconda come «equazione T» (Tafel). Esamineremo anche una equazione PT modificata, e da noi chiamata «equazione PT'». Rigettando tali equazioni PT e PT' e discutendo alcuni aspetti della equazione T, prepareremo il terreno per la nostra trattazione.

BASI DELLA EQUAZIONE PT.

Esaminiamo, anzitutto, le condizioni alle quali si ritiene applicabile l'equazione PT. Noi consideriamo il caso semplice della coppia di ossido-riduzione:

(7) TH. DE DONDER e P. VAN RYSSELBERGHE, *Thermodynamic Theory of Affinity*, Stanford University Press, 1936; *L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris 1936.

O—R, tale che la specie R possa venir ossidata ad O, e viceversa O venir ridotta a R, ad un elettrodo, ad esempio di platino; le speci O ed R essendo entrambe disciolte. I processi elettrodici sono:



Attribuendo ai coefficienti di attività valore unitario, o ritenendoli congelati nel termine E° , la tensione chimica di riduzione (o affinità di riduzione per unità di carica ⁽⁸⁾) del sistema è espressa dall'equazione di Nernst:

$$(4) \quad E = E^\circ + (RT/zF) \cdot \ln (C_O/C_R)$$

nella quale E° è il valore « standard » della tensione chimica di riduzione, F la costante di Faraday; C_O e C_R le concentrazioni di O ed R in seno alla soluzione. All'equilibrio elettrochimico, cioè in assenza di corrente risultante, la tensione elettrica ⁽⁹⁾ dell'elettrodo U_e è bilanciata dalla tensione chimica E :

$$(5) \quad U_e = E.$$

Se una corrente risultante, di senso anodico, I (riferita all'unità di area elettrodica) passa dall'elettrodo alla soluzione, la tensione elettrica U supera U_e di una quantità η_a (> 0), detta « sovratensione anodica »:

$$(6) \quad U = U_e + \eta_a = E + \eta_a.$$

Quando, invece, circoli una corrente risultante di senso catodico, U è in difetto rispetto ad U_e in misura espressa da $|\eta_c|$, η_c essendo una grandezza negativa, detta « sovratensione catodica », è pertanto:

$$(7) \quad U = U_e - |\eta_c| = E + \eta_c.$$

Qualora, il processo risultante essendo anodico, la corrente catodica non sia trascurabile, la corrispondente reazione catodica si svolge alla stessa tensione elettrica: $U > U_e$, che corrisponde alla predominante reazione anodica; cosicché la sovratensione effettiva di questa componente catodica è, essa pure, positiva; cioè:

$$\eta_c = \eta_a > 0.$$

Noi ammetteremo che lo stadio cineticamente decisivo tra quelli elementari successivi, che costituiscono il processo globale, in condizioni stazionarie, sia la reazione (3), svolgentesi come processo di ossidazione od, invece, di riduzione. In altre parole, ammetteremo che l'aumento di carica di R, o la diminuzione di carica di O, sia lo stadio ritardatore. Tutti gli altri stadi ed, in particolare, quelli che corrispondono a trasferimento di materia o ad adsorbimento, si ritengono pertanto assai più veloci degli stadi (3) cioè assai più vicini alle rispettive condizioni di equilibrio, le loro velocità, tutte uguali (sulla

(8) P. VAN RYSSELBERGHE, « *Electrochim. Acta* », 5, 28 (1961); « *Journ. Electroanalytical Chem.* », 2, 265 (1961).

(9) Ved. nota ⁽⁸⁾.

base di appropriati coefficienti stechiometrici) a quella del processo globale, essendo proporzionali, almeno con buona approssimazione, alle rispettive (piccole) affinità: chimiche od elettrochimiche⁽¹⁰⁾. Ne segue che E definito in (4), quando la corrente è I , ha lo stesso valore che a corrente nulla.

In queste condizioni, la equazione PT è la seguente relazione tra I ed U :

$$(8) \quad I = I^0 \cdot \{ C_R \cdot \exp [\alpha z F (U - E^0)/RT] - C_O \cdot \exp [-(1 - \alpha) z F (U - E^0)/RT] \}$$

in cui α è il coefficiente di trasferimento del processo anodico (diretto); mentre $1 - \alpha$ è assunto come valore per il processo catodico (inverso).

Il significato di I^0 si riconosce agevolmente essere il seguente. Consideriamo la condizione standard ($C_R = C_O = 1$; $E = E^0$). A corrente risultante nulla, abbiamo: $U = U_e = E = E^0$ e vediamo che I^0 è il valore comune per le correnti: anodica e catodica all'equilibrio elettrochimico, nello stato standard.

L'equazione (8) è, ad esempio, essenzialmente quella discussa in varie forme equivalenti da Delahay^(11,12). Essa è anche equivalente alla seguente, adottata da Vetter in una recente trattazione⁽¹³⁾:

$$(9) \quad I = k'_+ \cdot C_R \cdot \exp (\alpha z F U/RT) - k'_- \cdot C_O \cdot \exp [-(1 - \alpha) z F U/RT]$$

in cui le « costanti di velocità » k'_+ e k'_- si possono agevolmente connettere con I^0 ed E^0 , mentre:

$$(10) \quad I = I_0 \cdot \{ \exp (\alpha z F \eta/RT) - \exp [-(1 - \alpha) z F \eta/RT] \}$$

in cui I_0 dipende dalla composizione in forma implicita nella (9) e su cui torneremo. Delahay e Vetter presentano questa equazione come dovuta a: Butler⁽¹⁴⁾, Erdey-Gruz e Volmer⁽¹⁵⁾, Frumkin⁽¹⁶⁾, Glasstone, Laidler ed Eyring⁽¹⁷⁾.

ALCUNE CONSEGUENZE DELLA EQUAZIONE PT.

L'introduzione esplicita dei fattori C_R e C_O nella (8) indica che l'influenza su I della composizione è messa in conto tramite: i fattori stessi, e la differenza $U - E^0$; I^0 ed α essendo, invece, considerati indipendenti dalla composizione stessa. All'equilibrio elettrochimico:

$$(11) \quad U_e - E^0 = E - E^0 = (RT/zF) \cdot \ln (C_O/C_R)$$

(10) Ved. nota (4).

(11) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York 1954.

(12) P. DELAHAY, Chapter 5 in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Interscience Publishers, New York 1961.

(13) K. J. VETTER, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, John Wiley, New York 1961, pp. 47-65.

(14) J. BUTLER, «Trans. Faraday Soc.», 19, 729, 734 (1924).

(15) T. ERDEY-GRUZ e M. VOLMER, «Zeits. physikal. Chem.», A 150, 203 (1930).

(16) A. FRUMKIN, «Zeits. physikal. Chem.», A 164, 121 (1933).

(17) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER e H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

e quindi:

$$(12) \quad I = I^0 \cdot (C_R^{1-\alpha} \cdot C_O^\alpha - C_O^\alpha \cdot C_R^{1-\alpha}) = 0.$$

Essendo nella (8), le correnti parziali, anodica e catodica, i prodotti di I^0 per i rispettivi termini in C_R e C_O , la corrente di scambio I_0 deve obbedire ad una legge di dipendenza dalla composizione del tipo:

$$(13) \quad I_0 = I^0 \cdot C_R^{1-\alpha} \cdot C_O^\alpha.$$

A notizia dell'autore siffatta legge non è mai stata verificata sperimentalmente. Tale essenziale controllo della validità della (8) dovrebbe consistere nella dimostrazione che, nei casi in cui si realizzano le condizioni verificate, il valore di α , dedotto dalla pendenza delle « rette di Tafel » coincide con quello ricavabile dalla corrente di scambio secondo la (13).

Per $\alpha = 0,5$, valore spesso ricavato dalla pendenza di Tafel; si avrebbe:

$$(14) \quad I_0 = I^0 \cdot C_R^{1/2} \cdot C_O^{1/2}.$$

La relazione PT (8) è stata proposta ed applicata, nella forma stessa, in casi, in cui C_R , oppure C_O , è costante, ed uguagliata ad uno, ad esempio quando la forma ridotta R è un metallo (quello dell'elettrodo) oppure idrogeno gassoso, O essendo allora il corrispondente catione.

In tali casi noi avremmo:

$$(15) \quad I_0 = I^0 \cdot C_O^\alpha$$

che è certamente non verificata nel caso della riduzione dell'ione H^+ .

EQUAZIONE PT ED EQUAZIONE DI NERNST.

Talora si porta come argomento a sostegno della (8) il fatto che la (4) ne è deducibile per $I = 0$. In realtà la forma della (8) è scelta in modo da non essere incompatibile con la (4), grazie all'introduzione, nell'espressione delle correnti parziali, dei fattori C_R e C_O , e per la scelta della forma dei fattori esponenziali, nonché assumendo i coefficienti di trasferimento complementari rispetto all'unità. La (8) si può anche scrivere (ved. anche (10)):

$$(16) \quad I = I^0 \cdot C_R^{1-\alpha} \cdot C_O^\alpha \cdot \{ \exp(\alpha z F \eta_a / RT) - \exp[-(1-\alpha) z F \eta_a / RT] \}$$

che, per $I = 0$ fornisce: $\eta_a = 0$, come appare necessario per ogni relazione tra I ed η_a .

EQUAZIONE PT MODIFICATA.

Studiamo ora una equazione PT', che differisca dalla (8), per il fatto che C_R e C_O siano prese con esponenti β_a e β_c rispettivamente, ed in quanto si abbandonino la complementarità rispetto ad 1 dei coefficienti di trasferimento α_a ed α_c :

$$(17) \quad I = I^0 \cdot \{ C_R^{\beta_a} \cdot \exp[\alpha_a z F (U - E^0) / RT] - C_O^{\beta_c} \cdot \exp[-\alpha_c z F (U - E^0) / RT] \}.$$

Per la (4), la (17), si può scrivere:

$$(18) \quad I = I^0 \cdot [C_R^{\beta_a - \alpha_a} \cdot C_O^{\alpha_a} \cdot \exp(\alpha_a z F \eta_a / RT) - C_O^{\beta_c - \alpha_c} \cdot C_R^{\alpha_c} \cdot \exp(-\alpha_c z F \eta_a / RT)]$$

e poiché: per $I = 0$, $\eta_a = 0$, deve aversi:

$$(19) \quad \beta_a - \alpha_a = \alpha_c, \quad \beta_c - \alpha_c = \alpha_a, \quad \beta_a = \beta_c = \alpha_a + \alpha_c.$$

Ne segue, per la legge di dipendenza di I_0 dalla composizione:

$$(20) \quad I_0 = I^0 \cdot C_R^{\alpha_c} \cdot C_O^{\alpha_a}.$$

Anche per questa legge non si conosce nessuna conferma sperimentale, sarebbe d'altronde strano vedere il coefficiente di trasferimento, deducibile dalla pendenza delle rette di Tafel per il processo catodico, figurare come esponente della concentrazione del reagente anodico e viceversa. Possiamo fare lo stesso rilievo per la equazione PT (ved. la (13)).

La difficoltà essenziale, inerente alle equazioni, come le PT e PT', consiste nel fatto che esse introducono la dipendenza della corrente dalla composizione in due modi, non necessariamente compatibili tra loro: cioè tramite i fattori C_R e C_O , oppure $C_R^{\beta_a}$ e $C_O^{\beta_c}$, e tramite il termine $U_e = E$ in U , il quale è inoltre moltiplicato per un fattore di trasferimento, che, a questo momento, è interamente arbitrario. L'arbitrarietà stessa è spinta al massimo per il fatto che tutti i termini elettrici, in U , si moltiplicano per questo stesso fattore.

Complessivamente, i termini: chimico ed elettrico nei potenziali elettrochimici delle specie reagenti, vengono così moltiplicati per fattori diversi.

RILIEVI SULLA EQUAZIONE DI TAFEL.

Una relazione empirica che merita più ampio uso che non le PT e PT' è la combinazione seguente di due espressioni di Tafel:

$$(21) \quad I = I_0 \cdot [\exp(\alpha_a z F \eta_a / RT) - \exp(-\alpha_c z F \eta_a / RT)]$$

in cui la eventuale dipendenza di I_0 dalla composizione è lasciata indeterminata, mentre potrebbe anche aversi: $\alpha_a + \alpha_c = 1$, contrariamente a quanto spesso postulato ed anche verificato sperimentalmente in vari casi, ma non in altri. È dubbio che la (21), anche così, possa avere la generale validità attribuita da alcuni Autori.

Il miglior campo di applicazione della equazione di Tafel resta quello dell'analisi empirica delle curve: sovratensione/corrente, nelle condizioni in cui il processo inverso sia trascurabile.

È ad esempio ben noto che i casi di elevate sovratensioni catodiche di idrogeno sono spesso retti da equazioni aventi la forma:

$$(22) \quad |I_c| = I_0 \cdot \exp(\alpha_c F |\eta_c| / RT)$$

in cui I_0 è indipendente, o scarsamente influenzato, da C_{H^+} ; mentre, in base alla PT, dovrebbe variare proporzionalmente a $C_{H^+}^{1-\alpha_c}$.

In conclusione, le equazioni PT e PT' non sembrano accettabili: né come conseguenza logica di principi generali o di esplicite ipotesi giustificabili, né come valide relazioni empiriche. D'altro canto, l'equazione di Tafel è spesso confermata dall'esperienza, benché priva di soddisfacente giustificazione teorica, e benché non sia ancora possibile ricavarne informazioni sulla legge di dipendenza della corrente di scambio dalla composizione.

APPLICAZIONE DELLA EQUAZIONE MD.

Il dettaglio di tale applicazione alla cinetica elettrodica formerà oggetto di altre Note. Nella presente l'autore si limiterà al caso della reazione (3), in condizioni di processo di carica, o scarica, lento, tutti gli altri stadi essendo supposti all'equilibrio (le corrispondenti affinità elettrochimiche essendo, pertanto assunte nulle). Indicando con: 1 e rispettivamente 2, l'interno della fase metallica e della soluzione; con a, b, c rispettivamente i piani in cui giacciono i centri delle particelle reagenti: molecole R, O, elettroni.

Dobbiamo considerare gli equilibri e le inerenti condizioni seguenti (in cui i $\tilde{\mu}$ sono i potenziali elettrochimici delle specie):

$$(23) \quad R_{(2)} \rightleftharpoons R_{(a)} \quad \tilde{\mu}_R^2 = \tilde{\mu}_R^a \quad (\text{sotto corrente I});$$

$$\tilde{\mu}_{R_e}^2 = \tilde{\mu}_{R_e}^a \quad (\text{per } I = 0).$$

$$(24) \quad O_{(2)} \rightleftharpoons O_{(b)} \quad \tilde{\mu}_O^2 = \tilde{\mu}_O^b \quad (\text{sotto corrente I});$$

$$\tilde{\mu}_{O_e}^2 = \tilde{\mu}_{O_e}^b \quad (\text{per } I = 0).$$

$$(25) \quad e_{(1)}^- \rightleftharpoons e_{(c)}^- \quad \tilde{\mu}_{e^-}^1 = \tilde{\mu}_{e^-}^c \quad (\text{sotto corrente I});$$

$$\tilde{\mu}_{e-e}^1 = \tilde{\mu}_{e-e}^c \quad (\text{per } I = 0).$$

Consideriamo, come sopra; la reazione anodica come diretta e la catodica come inversa. Avremo:

$$(26) \quad \begin{cases} \vec{v} = (1/\lambda) \cdot \exp(\tilde{\mu}_R^a/RT) = (1/\lambda) \cdot \exp(\tilde{\mu}_R^2/RT) \\ \vec{v}_e = (1/\lambda) \cdot \exp(\tilde{\mu}_{R_e}^a/RT) = (1/\lambda) \cdot \exp(\tilde{\mu}_{R_e}^2/RT). \end{cases}$$

Assumiamo φ^2 (potenziale elettrico in seno alla soluzione) come zero dei potenziali elettrici sia sotto corrente, sia in sua assenza. Nelle condizioni qui prese in esame, \vec{v} e \vec{v}_e coincidono, indipendentemente dall'entità della sovratensione:

$$(27) \quad \vec{v} = \vec{v}_e = (1/\lambda) \cdot \exp(\mu_R^2/RT).$$

essendo μ_R^2 il potenziale chimico di R in 2. Introducendo il « potenziale chimico » standard μ_R^{o2} di R in 2, ed estraendo da $1/\lambda$ il fattore: $\exp(-\mu_R^{o2}/RT)$ (μ_R^{o2} essendo il potenziale chimico standard di R in 2); abbiamo:

$$(28) \quad \vec{v} = \vec{v}_e = (1/\lambda') \cdot \exp[(\mu_R^{o2} - \mu_R^{oa})/RT] \cdot C_R^2.$$

Per la reazione inversa:

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} \overleftarrow{v} &= (1/\lambda) \cdot \exp [(\tilde{\mu}_O^b + z\tilde{\mu}_{e-}^e)/RT] = (1/\lambda) \cdot \exp [(\tilde{\mu}_O^a + z\tilde{\mu}_{e-}^i)/RT] \\ \overleftarrow{v}_e &= (1/\lambda) \cdot \exp [(\tilde{\mu}_{O_e}^b + z\tilde{\mu}_{e-e}^e)/RT] = (1/\lambda) \cdot \exp [(\tilde{\mu}_{O_e}^a + z\tilde{\mu}_{e-e}^i)/RT]. \end{aligned} \right.$$

Si verifica facilmente che questa espressione porta \overleftarrow{v}_e a coincidere con \overrightarrow{v}_e , come indicata. Separando, in $\tilde{\mu}_O^a$ e $\tilde{\mu}_{e-}^i$, i termini: chimici ed elettrici, abbiamo:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \overleftarrow{v} &= (1/\lambda) \cdot \exp [(\mu_O^a + z\mu_{e-}^i - zF\varphi^i)/RT] \\ \overrightarrow{v}_e &= (1/\lambda) \cdot \exp [(\mu_O^a + z\mu_{e-}^i - zF\varphi_e^i)/RT]. \end{aligned} \right.$$

Si ha: $\varphi^i - \varphi_e^i = \eta_a$ e pertanto:

$$(31) \quad \overleftarrow{v} / \overleftarrow{v}_e = \exp (-zF\eta_a/RT)$$

per cui la velocità risultante è:

$$(32) \quad v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = \overrightarrow{v}_e [1 - \exp (-zF\eta_a/RT)]$$

con \overrightarrow{v}_e dato da (27) o (28) od anche (30).

Potrebbe anche non sussistere nessuna condizione sperimentale retta dalla (32). Per un determinato sistema R—O, uno scostamento dalla (32) indicherebbe che una, o più delle ipotesi di partenza non sono verificate; ad esempio per l'esistenza di scarti dall'equilibrio elettrochimico inerente a R, oppure, O, od entrambi, tra la massa di soluzione e le posizioni *a* e *b* nella regione interfase. L'estrazione di elettroni dall'interno del metallo alla posizione *c* od il loro trasferimento da *c* al metallo, potrebbero pure implicare differenze di potenziale elettrochimico. Potrebbero anche intervenire stadi intermedi, non considerati nello schema al quale tanto la equazione PT, quanto la nostra MD si riferiscono. Tali cause di complicazione possono assai agevolmente esser messe in conto nelle trattazioni di tipo MD, come verrà mostrato in successive Note.

Chimica fisica. — *La struttura cristallina del bis-tricarbonilcromodifenile*^(*). Nota di GIUSEPPE ALLEGRA, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE.

Nell'ambito degli studi strutturali effettuati nel nostro laboratorio su composti contenenti legami σ - π , ed in particolare su una serie di composti contenenti aggruppamenti $[\text{ArMeX}_3]$ [1, 2, 3, 4, 5], dove Ar è un ligando a carattere aromatico, abbiamo intrapreso lo studio strutturale dettagliato del bis-tricarbonilcromodifenile $([\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ mediante i raggi X. Tale composto è stato per la prima volta sintetizzato nel nostro Istituto dal prof. R. Ercoli e coll. [6]. In una Nota precedente [2] avevamo già riferito su alcuni dati preliminari relativi alla struttura di questo composto, che dimostravano come la molecola possieda una conformazione del tipo « a sgabello » (*pianostool compound*); vogliamo in questa Nota riferire dettagliatamente sul raffinamento strutturale del composto stesso.

LE DUE FORME CRISTALLINE DEL $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Il bis-tricarbonilcromo-difenile cristallino è stato da noi osservato in due diverse modificazioni cristalline [2], che denomineremo forme α e β .

I cristalli di entrambe le forme si presentano sotto l'aspetto di prismi piuttosto tozzi, lentamente alterabili all'aria, di colore rosso bruno. I cristalli della forma α , esaminati ai raggi X con i consueti metodi Weissenberg, presentano le seguenti costanti della cella elementare monoclina:

$$a = 10,68 \pm 0,07 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 10,83 \pm 0,07 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 7,24 \pm 0,05 \text{ \AA} ; \\ \beta = 103^\circ 30' \pm 1^\circ \quad ; \quad V \simeq 814 \text{ \AA}^3.$$

Il numero di molecole contenute nella cella elementare, compatibile con la densità sperimentale (che per entrambe le modificazioni ha fornito il valore di $1,77 \text{ g/cm}^3$, in base al metodo di flottazione) è di 2; di conseguenza la densità roentgenografica assume il valore di $1,74 \text{ g/cm}^3$.

Il gruppo spaziale, dedotto univocamente in base alle estinzioni sistematiche delle riflessioni ($0k0$) con $k = 2n + 1$ e ($h0l$) con $l = 2n + 1$, risulta essere il $P2_1/c$, centrosimmetrico e comprendente quattro posizioni generali per cella elementare. Se ne deduce, data la presenza nella cella di due sole molecole, che ognuna di esse deve possedere un centro di simmetria, coinci-

(*) Lavoro eseguito presso il Centro di Chimica Macromolecolare dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

dente con un centro di simmetria cristallografico. Pertanto il gruppo fenilico deve essere planare, se assumiamo « a priori » planare ognuno dei due gruppi fenilici che lo costituiscono. Inoltre, i due gruppi $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ debbono trovarsi in posizioni *trans* rispetto al piano del difenile.

All'esame con i raggi X, i cristalli della modificazione β sono invece risultati appartenere al sistema triclino. La cella elementare, i cui parametri sono stati da noi determinati mediante tre fotogrammi di rotazione attorno agli assi della cella, e relativi fotogrammi Weissenberg, ha le seguenti costanti:

$$a = 7,17 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 6,91 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,43 \pm 0,05 \text{ \AA} ; \\ \alpha = 80^\circ 18' \pm 1^\circ \quad ; \quad \beta = 77^\circ 12' \pm 1^\circ \quad ; \quad \gamma = 80^\circ 48' \pm 1^\circ \quad ; \quad V \simeq 398 \text{ \AA}^3.$$

La densità sperimentale ($1,77 \text{ g/cm}^3$) indica chiaramente che una sola molecola deve essere contenuta nella cella elementare; si ottiene così una densità roentgenografica di $1,78 \text{ g/cm}^3$. Supponendo ragionevolmente che la conformazione della molecola non si sia modificata nel passaggio tra le due forme, era da attendersi che il gruppo spaziale fosse centrosimmetrico ($P\bar{1}$), coincidendo il centro di simmetria molecolare con quello cristallografico. Questo è quanto l'analisi Fourier ha successivamente confermato.

APPLICAZIONE DEI METODI FOURIER ALLA RISOLUZIONE STRUTTURALE.

Seguendo la nostra ipotesi di centrosimmetria per la forma β del bistricarbonilcromo-difenile, abbiamo rivolto la nostra indagine strutturale a quest'ultima forma, che presenta, in linea generale, il vantaggio di contenere una sola molecola per cella elementare.

Dall'analisi delle proiezioni Patterson sui piani (100) e (010) (vedi figg. 1 e 2) abbiamo anzitutto dedotto le coordinate spaziali (x, y, z) dell'atomo di cromo, supposto il gruppo spaziale $P\bar{1}$. Assegnando ai moduli dei fattori di struttura sperimentalmente dedotti i segni corrispondenti al contributo alla diffrazione dell'atomo di cromo, se sufficientemente grande, abbiamo ottenuto due sintesi di Fourier incomplete sulle stesse proiezioni (100) e (010), dalle quali abbiamo potuto avere la conferma della centrosimmetria del gruppo spaziale. Sono infatti stati osservati, con buona corrispondenza delle coordinate comuni alle due proiezioni, tre massimi particolarmente intensi, associati ad ogni semimolecola, che sono stati riconosciuti corrispondere agli atomi di ossigeno in base a due diversi ordini di considerazioni:

1° le distanze (centro del massimo considerato - centro atomo di cromo) risultano sufficientemente vicine tra loro ($2,95 \div 3,18 \text{ \AA}$), corrispondenti all'ordine di grandezza delle distanze (Cr—O) nel $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [7] e nel $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$

[1, 8]; ed inoltre gli angoli $\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{C} \diagdown \text{O} \end{array}$, misurati in base ai punti centrali dei

massimi Fourier, risultano abbastanza prossimi tra loro e prossimi a 90° (entro 7° circa);

2° i relativi vettori interatomici (atomo di cromo-atomo di ossigeno) appaiono corrispondere chiaramente ad una serie di massimi Patterson tra i più intensi.

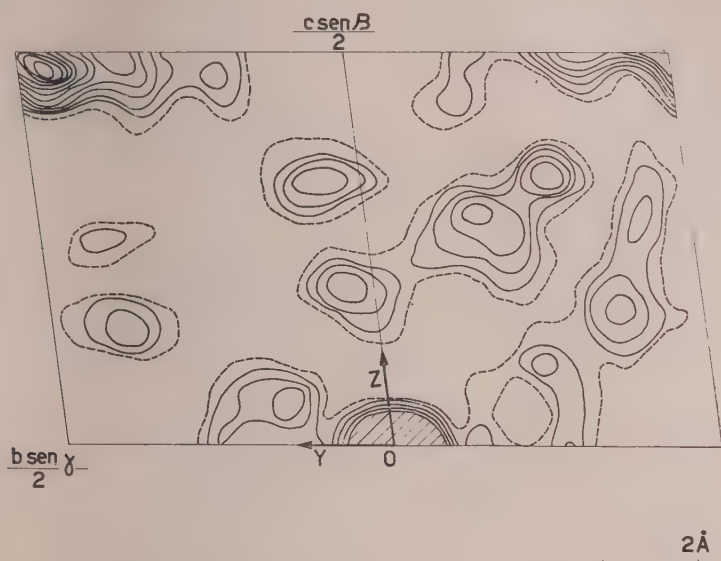


Fig. 1. — Proiezione della sintesi di Patterson lungo l'asse a . I valori di $F^2(0kl)$ sono stati divisi per la somma dei quadrati dei fattori di diffrazione degli atomi cristallograficamente indipendenti (*Patterson sharpened*). Le linee di livello sono state tracciate per valori arbitrari della funzione.

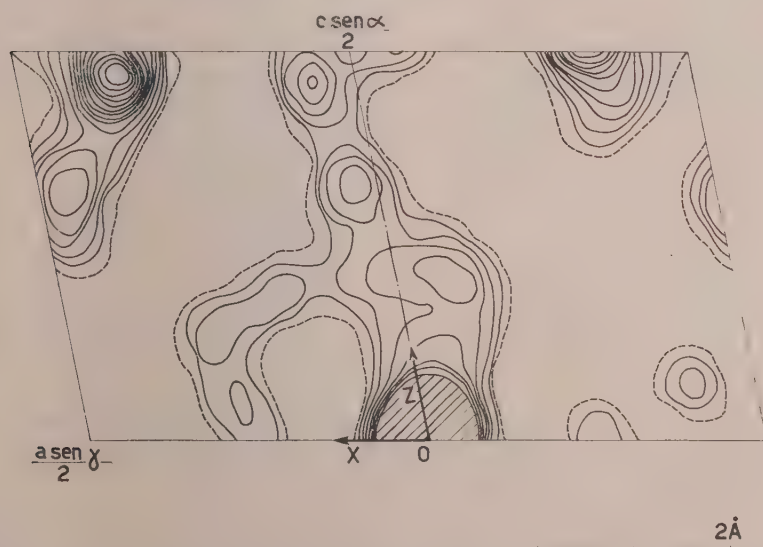


Fig. 2. — Proiezione, in scala arbitraria, della sintesi di *Patterson sharpened* lungo l'asse b . Le linee di livello sono state tracciate per valori arbitrari della funzione.

Assegnando agli atomi di ossigeno le coordinate di prima approssimazione in tal modo desunte, abbiamo potuto attribuire i segni ad una nuova classe di riflessioni, pervenendo così alle sintesi di Fourier parziali indicate nelle figg. 3 e 4. Da tali mappe si può rilevare come appaiano le prime indicazioni delle posizioni degli atomi di carbonio del gruppo difenilico e dei gruppi carbo-

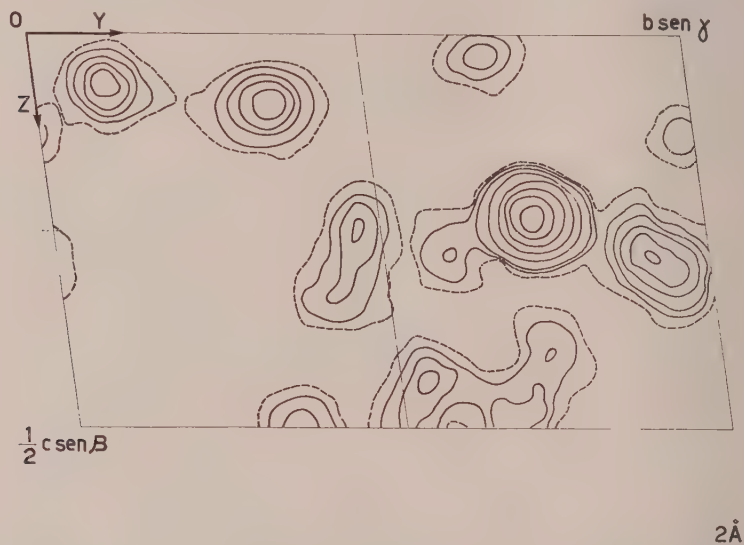


Fig. 3. - Proiezione della sintesi di Fourier di prima approssimazione lungo l'asse a . Le linee di livello sono state tracciate per valori arbitrari della funzione.

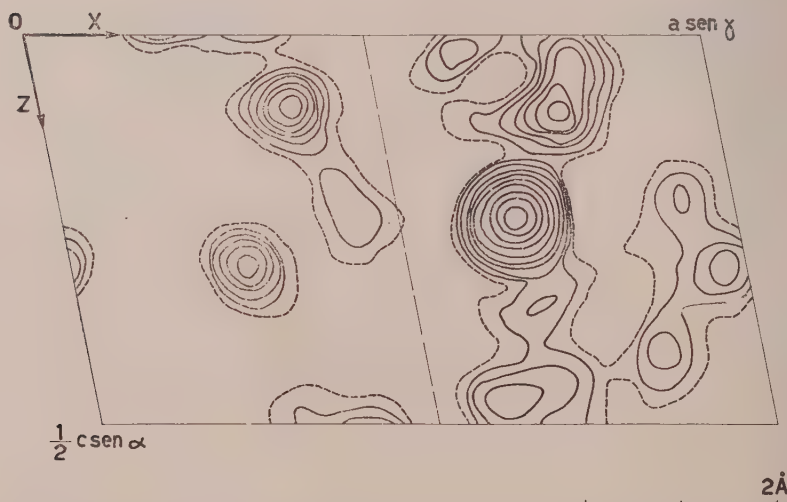


Fig. 4. - Proiezione della sintesi di Fourier di prima approssimazione lungo l'asse b . Le linee di livello sono state tracciate per valori arbitrari della funzione.

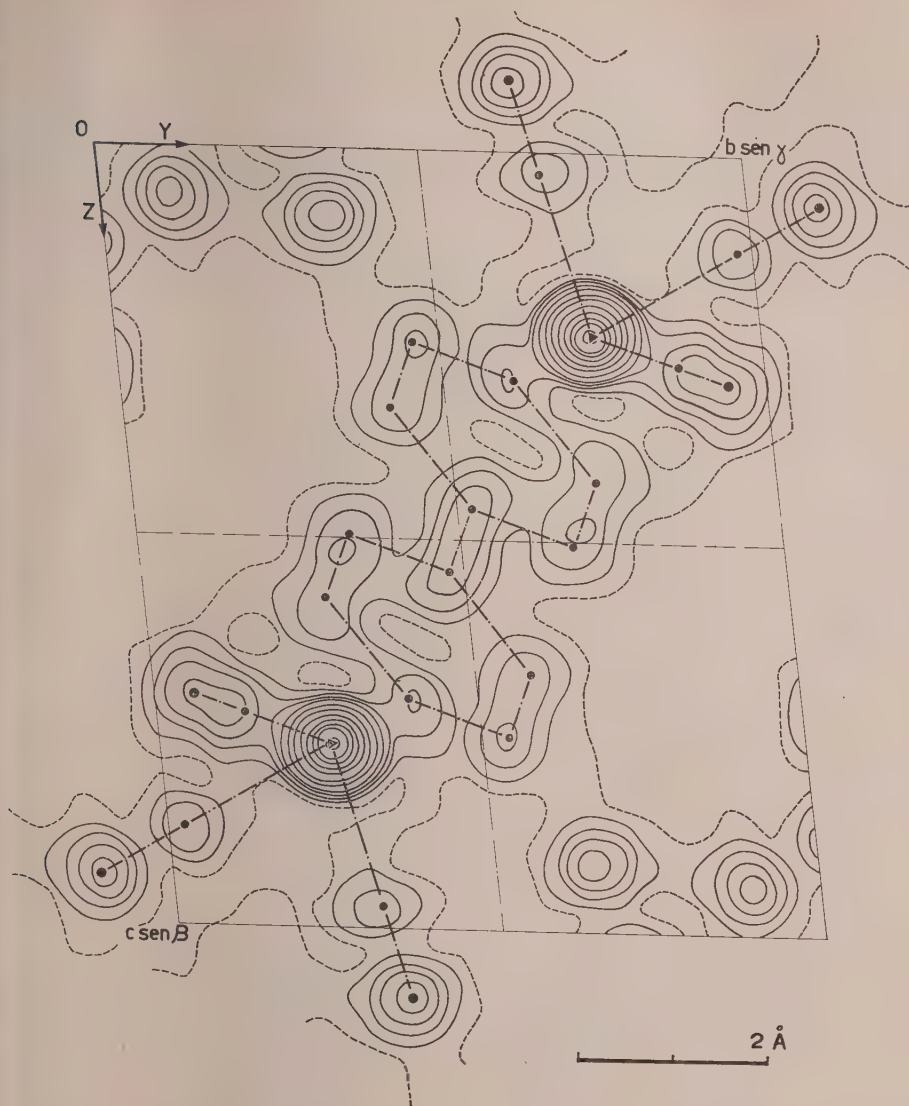


Fig. 5. — Proiezione della densità elettronica lungo l'asse a . Le linee di livello sono state tracciate a 2 (linea tratteggiata), 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25... $e/\text{\AA}^2$. Sono indicate in figura le proiezioni dei centri atomici.

nilici (cfr. le figg. 3 e 4 con le figg. 5 e 6, dove sono riportate le proiezioni Fourier definitive). A questo punto è stata da noi ottenuta una rapida convergenza del calcolo in base alle seguenti assunzioni sulla conformazione stereo-chimica della molecola:

1° le distanze (C—O) sono state poste eguali a 1,15 Å (distanza prossima a quella rilevata in altri metallocarbonili, ed alla distanza da noi stessi

osservata nel tricarbonilcromobenzolo), mentre i gruppi ($\text{Cr}-\text{C}=\text{O}$) sono stati supposti collineari;

2° il piano del gruppo difenilico, assunte le stesse distanze di legame trovate nella molecola del difenile, è stato supposto perpendicolare alla distanza (Cr -baricentro degli atomi di ossigeno); si è fatta cioè la ragionevole ipotesi, in analogia alla struttura molecolare del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$, che ogni atomo di cromo dia luogo a coordinazione di tipo $\sigma-\pi$ con un anello fenilico.

Da queste assunzioni sono immediatamente risultati notevoli indizi di coerenza stereochimica. In particolare, la distanza (Cr -centro dell'anello feni-



Fig. 6. - Proiezione della densità elettronica lungo l'asse b . Le linee di livello sono state tracciate come in fig. 5.

lico coordinato) è risultata prossima a quella trovata nel cromo-dibenzolo e, da noi, nel tricarbonilcromo-benzolo, mentre, analogamente al caso di quest'ultimo composto, le direzioni (Cr—C=O) appaiono approssimativamente *stag-red* rispetto ai legami C—C fenilici. Inoltre il piede della perpendicolare, condotta dall'atomo di cromo al piano contenente il gruppo difenilico, cade, entro buona approssimazione, nel centro geometrico dell'anello fenilico coordinato.

TABELLA I.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cr670	.731	.235
O ^I259	.953	.298
O ^{II}625	.646	.095
O ^{III}791	.113	.060
C ^I417	.867	.275
C ^{II}643	.680	.031
C ^{III}744	.963	.128
C ^{IV}901	.452	.246
C ^V712	.412	.328
C ^{VI}599	.517	.458
C ^{VII}672	.663	.506
C ^{VIII}860	.710	.420
C ^{IX}972	.600	.294

Le sintesi di Fourier sulle proiezioni (100) e (010), ottenute al termine della convergenza dei nostri calcoli, sono rappresentate nelle figure 5 e 6.

In Tabella I sono rappresentate le coordinate frazionali dei vari atomi, come sono risultate al termine del nostro affinamento, effettuato con metodi di *trial and error*. L'indice di accordo R tra fattori di struttura osservati e calcolati risulta essere su entrambe le proiezioni, del 17 % (vedi Tabella II). Il fattore termico medio assume, sulle due proiezioni, il valore di 2,7 Å².

TABELLA II.

Zona o k l

<i>o k l</i>	F _{oss.}	F _{calc.}	<i>o k l</i>	F _{oss.}	F _{calc.}
0 1 0	9	10	0 1 $\overline{8}$	2	0
0 2 0	11	8	0 1 $\overline{9}$	3	2
0 3 0	12	13	0 1 $\overline{10}$	5	4
0 4 0	6	4	0 2 1	8	7
0 5 0	9	8	0 2 2	9	8
0 6 0	5	4	0 2 3	7	6
0 7 0	4	4	0 2 4	13	11
0 8 0	3	2	0 2 5	3	3
0 0 1	< 1	2	0 2 6	12	11
0 0 2	17	17	0 2 7	8	8
0 0 3	< 2	3	0 2 8	3	3
0 0 4	19	18	0 2 9	< 1	1
0 0 5	6	7	0 2 $\overline{1}$	3	0
0 0 6	12	11	0 2 $\overline{2}$	5	6
0 0 7	5	4	0 2 $\overline{3}$	4	2
0 0 8	4	3	0 2 $\overline{4}$	7	7
0 0 9	4	2	0 2 $\overline{5}$	14	14
0 0 10 ₁	2	2	0 2 $\overline{6}$	4	3
0 1 1	15	13	0 2 $\overline{7}$	5	5
0 1 2	6	3	0 2 $\overline{8}$	5	5
0 1 3	24	22	0 2 $\overline{9}$	4	3
0 1 4	4	4	0 2 $\overline{10}$	< 1	0
0 1 5	15	12	0 3 1	16	15
0 1 6	4	2	0 3 2	5	3
0 1 7	7	8	0 3 3	7	4
0 1 8	< 1	1	0 3 4	4	1
0 1 9	5	5	0 3 5	8	7
0 1 10	4	2	0 3 6	8	6
0 1 $\overline{1}$	27	36	0 3 7	6	6
0 1 $\overline{2}$	8	9	0 3 8	2	2
0 1 $\overline{3}$	17	18	0 3 9	3	3
0 1 $\overline{4}$	14	11	0 3 $\overline{1}$	8	9
0 1 $\overline{5}$	12	10	0 3 $\overline{2}$	5	6
0 1 $\overline{6}$	5	1	0 3 $\overline{3}$	4	3
0 1 $\overline{7}$	3	2	0 3 $\overline{4}$	3	3

Segue: TABELLA II.

$o\ k\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}	$o\ k\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}
0 3 $\bar{5}$	11	12	0 5 $\bar{7}$	< 2	0
0 3 $\bar{6}$	10	10	0 5 $\bar{8}$	5	4
0 3 $\bar{7}$	3	2	0 5 $\bar{9}$	< 1	0
0 3 $\bar{8}$	7	6	0 6 1	2	2
0 3 $\bar{9}$	< 1	2	0 6 2	7	7
0 3 $\bar{10}$	2	2	0 6 3	3	3
0 4 1	12	8	0 6 4	6	5
0 4 2	7	7	0 6 5	< 1	2
0 4 3	2	0	0 6 6	4	4
0 4 4	6	6	0 6 $\bar{1}$	3	3
0 4 5	5	3	0 6 $\bar{2}$	9	9
0 4 6	7	4	0 6 $\bar{3}$	< 2	1
0 4 7	< 1	1	0 6 $\bar{4}$	< 2	0
0 4 8	4	3	0 6 $\bar{5}$	6	5
0 4 $\bar{1}$	6	6	0 6 $\bar{6}$	< 1	1
0 4 $\bar{2}$	11	13	0 6 $\bar{7}$	3	3
0 4 $\bar{3}$	12	12	0 6 $\bar{8}$	< 1	1
0 4 $\bar{4}$	7	6	0 7 1	4	2
0 4 $\bar{5}$	8	10	0 7 2	3	5
0 4 $\bar{6}$	3	4	0 7 3	5	4
0 4 $\bar{7}$	3	4	0 7 4	< 1	1
0 4 $\bar{8}$	3	4	0 7 5	3	4
0 4 9	6	6	0 7 $\bar{1}$	4	3
0 4 $\bar{10}$	< 1	1	0 7 $\bar{2}$	3	5
0 5 1	9	9	0 7 $\bar{3}$	6	7
0 5 2	4	4	0 7 $\bar{4}$	5	5
0 5 3	4	4	0 7 $\bar{5}$	< 1	0
0 5 4	2	4	0 7 $\bar{6}$	4	4
0 5 5	6	5	0 7 $\bar{7}$	3	2
0 5 6	< 1	4	0 8 1	3	4
0 5 7	5	5	0 8 2	4	3
0 5 $\bar{1}$	8	8	0 8 3	< 1	1
0 5 $\bar{2}$	4	2	0 8 $\bar{1}$	5	5
0 5 $\bar{3}$	2	0	0 8 $\bar{2}$	< 1	0
0 5 $\bar{4}$	8	7	0 8 $\bar{3}$	4	3
0 5 $\bar{5}$	3	1	0 8 $\bar{4}$	2	2
0 5 $\bar{6}$	5	5	0 8 $\bar{5}$	3	3

Zona (h o l)

Segue: TABELLA II.

<i>h o l</i>	F _{oss.}	F _{calc.}	<i>h o l</i>	F _{oss.}	F _{calc.}
1 0 0	15	18	1 0 $\overline{8}$	6	6
2 0 0	20	24	1 0 $\overline{9}$	< 1	3
3 0 0	22	23	1 0 $\overline{10}$	6	6
4 0 0	8	7	2 0 1	2	1
5 0 0	3	3	2 0 2	4	4
6 0 0	4	4	2 0 3	12	12
7 0 0	< 2	1	2 0 4	10	9
8 0 0	< 1	1	2 0 5	5	5
0 0 1	< 1	2	2 0 6	6	6
0 0 2	17	17	2 0 7	4	3
0 0 3	< 2	3	2 0 8	6	4
0 0 4	19	18	2 0 9	< 1	3
0 0 5	6	7	2 0 $\overline{1}$	9	9
0 0 6	12	11	2 0 $\overline{2}$	4	6
0 0 7	5	4	2 0 $\overline{3}$	12	12
0 0 8	4	3	2 0 $\overline{4}$	6	4
0 0 9	4	2	2 0 $\overline{5}$	5	2
0 0 10	2	2	2 0 $\overline{6}$	5	3
1 0 1	22	24	2 0 $\overline{7}$	4	3
1 0 2	5	4	2 0 $\overline{8}$	3	2
1 0 3	8	8	2 0 $\overline{9}$	9	7
1 0 4	< 2	1	2 0 $\overline{10}$	4	2
1 0 5	10	9	3 0 1	< 2	1
1 0 6	5	3	3 0 2	5	4
1 0 7	7	6	3 0 3	< 2	3
1 0 8	< 1	0	3 0 4	13	14
1 0 9	7	6	3 0 5	< 2	3
1 0 10	3	3	3 0 6	2	2
1 0 $\overline{1}$	18	21	3 0 7	6	5
1 0 $\overline{2}$	4	6	3 0 8	3	3
1 0 $\overline{3}$	< 2	0	3 0 9	2	2
1 0 $\overline{4}$	13	12	3 0 $\overline{1}$	< 2	0
1 0 $\overline{5}$	12	13	3 0 $\overline{2}$	24	24
1 0 $\overline{6}$	9	8	3 0 $\overline{3}$	10	8
1 0 $\overline{7}$	< 2	1	3 0 $\overline{4}$	10	8

Segue: TABELLA II.

$h\ o\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}	$h\ o\ l$	F _{oss.}	F _{calc.}
3 0 $\bar{5}$	< 2	1	6 0 1	2	1
3 0 $\bar{6}$	5	5	6 0 2	3	3
3 0 $\bar{7}$	4	2	6 0 3	< 2	2
3 0 $\bar{8}$	6	7	6 0 4	3	3
3 0 $\bar{9}$	5	3	6 0 5	2	2
3 0 $\bar{10}$	< 1	1	6 0 6	2	2
4 0 1	14	12	6 0 $\bar{1}$	< 2	1
4 0 2	< 2	0	6 0 $\bar{2}$	3	3
4 0 3	16	16	6 0 $\bar{3}$	2	2
4 0 4	4	6	6 0 $\bar{4}$	7	8
4 0 5	8	8	6 0 $\bar{5}$	6	6
4 0 6	< 2	3	6 0 $\bar{6}$	4	3
4 0 7	6	6	6 0 $\bar{7}$	2	1
4 0 8	< 1	1	6 0 $\bar{8}$	4	5
4 0 $\bar{1}$	16	14	6 0 $\bar{9}$	2	2
4 0 $\bar{2}$	2	0	7 0 1	8	10
4 0 $\bar{3}$	11	10	7 0 2	< 2	1
4 0 $\bar{4}$	9	9	7 0 3	4	6
4 0 $\bar{5}$	< 2	0	7 0 4	< 1	3
4 0 $\bar{6}$	10	9	7 0 5	2	3
4 0 $\bar{7}$	< 2	3	7 0 $\bar{1}$	3	2
4 0 $\bar{8}$	6	5	7 0 $\bar{2}$	< 2	1
4 0 $\bar{9}$	< 1	2	7 0 $\bar{3}$	4	5
4 0 $\bar{10}$	4	5	7 0 $\bar{4}$	< 2	0
5 0 1	11	10	7 0 $\bar{5}$	2	2
5 0 2	6	5	7 0 $\bar{6}$	2	4
5 0 3	5	5	7 0 $\bar{7}$	2	1
5 0 4	5	6	7 0 $\bar{8}$	2	2
5 0 5	3	3	8 0 1	3	4
5 0 6	4	3	8 0 2	3	4
5 0 7	< 1	0	8 0 3	2	3
5 0 $\bar{1}$	5	4	8 0 $\bar{1}$	< 1	3
5 0 $\bar{2}$	11	12	8 0 $\bar{2}$	< 1	1
5 0 $\bar{3}$	10	12	8 0 $\bar{3}$	4	5
5 0 4	< 2	2	8 0 4	2	5
5 0 $\bar{5}$	10	11	8 0 $\bar{5}$	4	5
5 0 $\bar{6}$	5	3	8 0 $\bar{6}$	2	2
5 0 $\bar{7}$	6	6	9 0 $\bar{1}$	< 1	0
5 0 $\bar{8}$	< 1	3	9 0 $\bar{2}$	2	3
5 0 $\bar{9}$	5	5	9 0 $\bar{3}$	< 1	1

CARATTERISTICHE CONFORMAZIONALI DELLA MOLECOLA DEL $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

La struttura molecolare del $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (vedi fig. 7), quale è risultata dal nostro raffinamento bidimensionale, presenta notevoli analogie con la struttura del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$, di cui il composto qui studiato può essere considerato un prodotto di bicondensazione. In fig. 7 sono indicati angoli e distanze che caratterizzano la geometria della molecola. In particolare, è risultato dai nostri calcoli il parallelismo (deviazione sperimentale = 2°), del piano contenente i 3 atomi di ossigeno di ogni semimolecola col piano del gruppo difenilico, mentre gli aggruppamenti ($\text{Cr}-\text{C}=\text{O}$) risultano collineari, e le direzioni delle congiungenti i corrispondenti centri atomici determinano, anche in questo caso, angoli prossimi a 90° (angolo medio sperimentale 89°). Queste direzioni sono ancora approssimativamente *staggered* rispetto ai legami $\text{C}-\text{C}$ del gruppo fenilico coordinato all'atomo di cromo; è stata tuttavia da noi rilevata una deviazione dallo *staggering* di circa 4° , comune a tutti e 3 i gruppi carbonilici.

La distanza media $\text{Cr}-\text{O}$ (con differenze di $\pm 0,03 \text{ \AA}$ tra le 3 distanze non equivalenti) è risultata in questo caso di $3,01 \text{ \AA}$, prossima alle corrispondenti distanze trovate nel $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ [8] e nel $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [7]; normali risultano pure le distanze $\text{C}=\text{O}$ (in media $1,15 \text{ \AA}$) e $\text{Cr}-\text{C}$ (carbonilico) ($1,86 \text{ \AA}$).

Per quanto riguarda il gruppo difenilico, nell'approssimazione consentita dal raffinamento bidimensionale non ci è stato possibile mettere in rilievo alcuna differenza tra le distanze $\text{C}-\text{C}$ dell'anello fenilico ($1,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$); ciononostante riteniamo probabile che, in analogia a quanto trovato per il $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, un raffinamento tridimensionale possa condurre alla determinazione di distanze maggiori e minori, con successione alternata lungo l'anello, di tale valore medio. La distanza di legame $\text{C}-\text{C}$ a cavallo dei due gruppi fenilici è risultata di $1,51 \pm 0,04 \text{ \AA}$, dato prossimo a quello corrispondente per la molecola del difenile, riportato in letteratura [9]. Le distanze $\text{Cr}-\text{C}$ (carbonio dell'anello fenilico coordinato) sono risultate sensibilmente eguali e pari a $2,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$; anche questo dato è in accordo con il dato corrispondente riportato per il tricarbonilcromobenzolo [8] da noi studiato, e non si discosta molto dal dato corrispondente fornito per il cromo-dibenzolo [10].

DISCUSSIONE DEI CONTATTI INTERMOLECOLARI.

Analogamente al caso del tricarbonilcromo-benzolo, l'impacchettamento delle molecole di bis-tricarbonilcromo-difenile entro l'edificio cristallino è regolato essenzialmente dai contatti intermolecolari interessanti atomi di ossigeno; a differenza però che nel caso del $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$, in cui i contatti (atomo di ossigeno-atomo di carbonio benzenico) appaiono assumere una funzione essenziale, nel caso del $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ l'impacchettamento molecolare appare in più larga misura regolato dai contatti $\text{O}-\text{O}$.

Confinando la nostra attenzione all'esame dei contatti atomici intermolecolari più significativi, e trascurando in prima ipotesi gli atomi di idrogeno, noi faremo riferimento alla fig. 8, nella quale abbiamo indicato, in proiezione

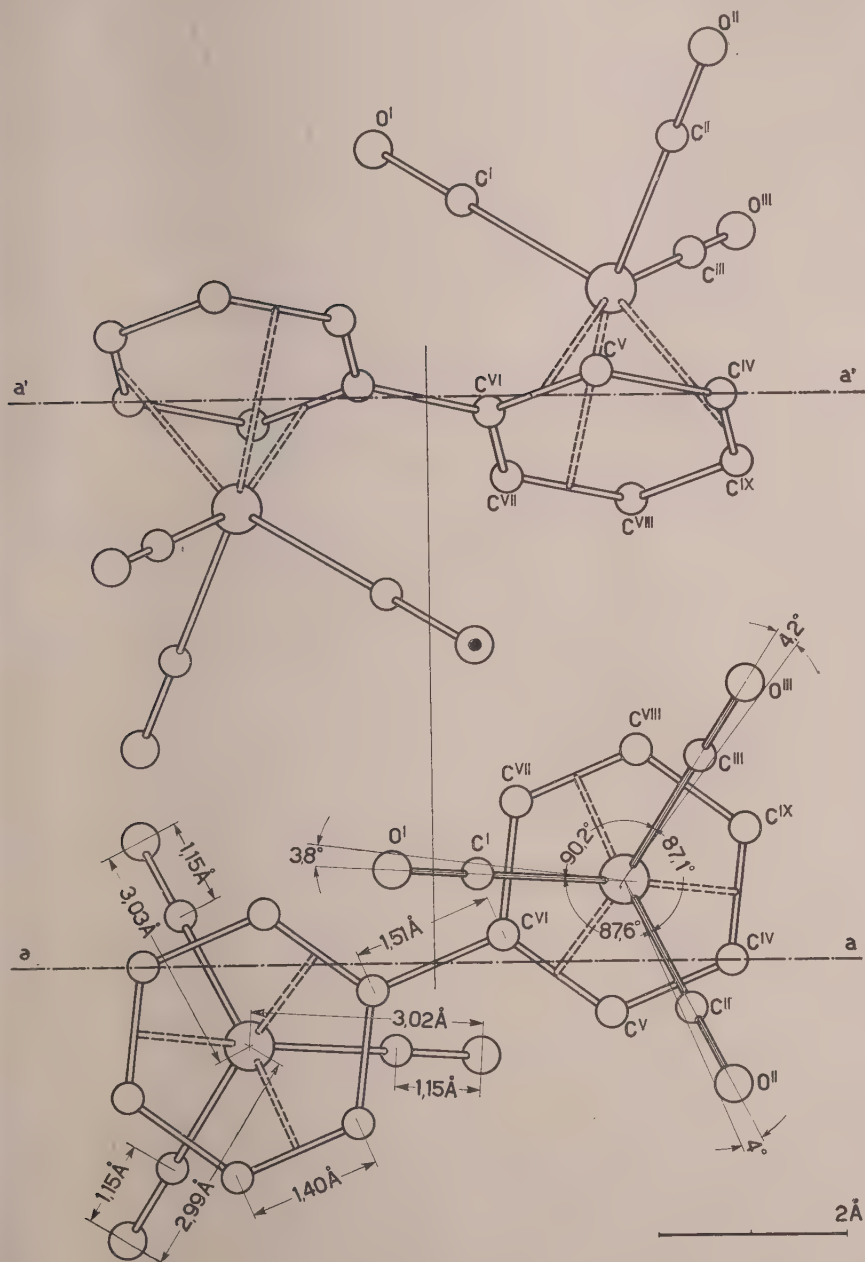


Fig. 7. — Modello stereochimico della molecola di $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ con l'indicazione delle principali caratteristiche geometriche (in basso). Il modello è stato ruotato lungo l'asse aa in modo da esser reso sovrapponibile con l'immagine Fourier di fig. 6 (in alto).

Esamineremo dapprima i contatti tra molecole non sovrapposte nella proiezione rappresentata in figura, e quindi quelli tra molecole sovrapposte.

Nella prima classe di contatti interatomici, presentano un particolare rilievo i contatti tra le molecole aventi centro di simmetria in J e in M. Gli accostamenti tra queste molecole avvengono unicamente mediante i gruppi carbonilici di ogni semimolecola. Tali gruppi risultano affacciati attorno ad un centro di simmetria cristallografico, e determinano un sistema di contatti altamente simmetrico. Infatti, entro i margini dell'errore sperimentale, la

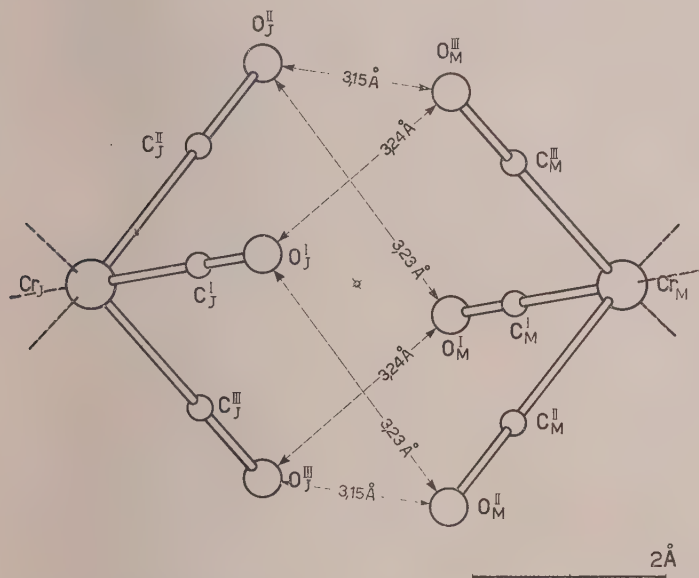
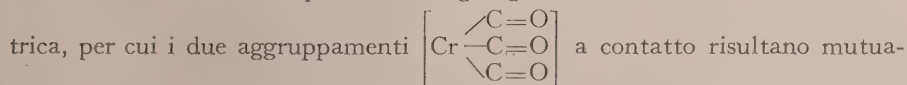


Fig. 9. — Rappresentazione delle distanze di contatto tra atomi di ossigeno, che si realizzano tra le parti affacciate attorno ad un centro di simmetria, delle due molecole aventi i rispettivi centri in J e in M (cfr. fig. 8).

congiungente (Cr-baricentro dei 3 atomi di ossigeno coordinati) di una molecola coincide con la corrispondente congiungente della molecola centrosimmetrica, per cui i due aggruppamenti



mente *staggered*, in modo tale che ogni gruppo carbonilico dista egualmente da due gruppi carbonilici della molecola a contatto (vedi fig. 9). Le distanze di contatto sono di poco superiori alle somme dei raggi di van der Waals ($\sim 1,4$ Å per l'atomo di ossigeno, e $\sim 1,7$ Å per l'atomo di carbonio); esse variano da 3,15 Å a 3,23 Å, per i contatti (O—O), da 3,41 a 3,51 Å per i contatti (C—O) ed infine da 3,72 a 3,80 Å per i contatti (C—C).

Distanze intermolecolari tra atomi carbonilici prossime alla somma dei raggi di van der Waals si osservano inoltre tra gli atomi C_J^{III} e O_J^{III} e gli atomi centrosimmetrici appartenenti alla molecola con centro in N ($d_{\text{O-O}} = 3,17$ Å;

$d_{O-C} = 3,33 \text{ \AA}$; $d_{C-C} = 3,80 \text{ \AA}$); ed infine tra gli atomi C_J^{II} e O_J^{II} ed i centrosimmetrici appartenenti alla molecola con centro in K. In quest'ultimo caso le distanze di contatto osservate (O—O), (O—C) e C—C) sono le minime tra tutte le distanze intercarboniliche (rispettivamente 2,92; 3,08 e 3,58 \AA). Esse sono comunque superiori o dello stesso ordine rispetto alla somma dei raggi di van der Waals sopra indicati.

Sempre riferendoci ai contatti intermolecolari relativi a molecole non sovrapposte lungo a , rileviamo quindi l'importanza, ai fini dell'impacchettamento, degli accostamenti tra atomi d'ossigeno e atomi di carbonio appartenenti a gruppi fenilici. Le distanze di contatto sono, in questa classe, sensibilmente superiori a 3,08 \AA , che costituisce il valore minimo delle distanze (O—C) intercarboniliche; questa constatazione è in accordo col fatto che gli atomi di carbonio fenilico sono in certa misura « schermati », in tutte le direzioni che non siano ortogonali al piano fenilico, data la presenza degli atomi di idrogeno. Il valore minimo osservato è per tali distanze di 3,28 \AA ($O_J^{III}-C_P^V$), mentre il valore più frequente si aggira sui 3,50 \AA .

Passeremo quindi all'esame delle distanze di contatto tra molecole sovrapposte lungo a : in figura tali distanze sono state indicate con riferimento alle due molecole i cui centri sono nel punto J e nel punto H. Rileviamo, in questa classe di distanze, i due accostamenti tra atomi di carbonio fenilici di 3,56 e 3,75 \AA (rispettivamente tra C_J^{VIII} e C_H^{IX} e tra C_J^{VIII} e C_H^{IV}), peraltro largamente accettabili anche in considerazione del fatto che le direzioni di accostamento sono all'incirca perpendicolari ai piani di giacenza dei gruppi fenilici; rileviamo inoltre le due distanze O—C (carbonio fenilico) di 3,29 e 3,45 \AA tra O_J^I e rispettivamente gli atomi sovrapposti a C_J^{IX} e C_J^{VIII} , appartenenti alla molecola con centro in H.

Con l'analisi di questi ultimi accostamenti, è quindi possibile rilevare una nuova manifestazione di simmetria nel comportamento dei 3 atomi di ossigeno non cristallograficamente equivalenti; ognuno di essi dà luogo a distanze interatomiche di contatto con due differenti gruppi difenilici, mentre il numero di tali distanze è circa eguale per ognuno di detti atomi: esso è variabile fra 3 e 4 considerando distanze inferiori a 3,80 \AA .

DISCUSSIONE DELLA NATURA DEI LEGAMI PRESENTI NELLA MOLECOLA.

La struttura della molecola del bis-tricarbonilcromo-difenile, come risulta dalla presente descrizione, presenta notevoli analogie con la corrispondente struttura del tricarbonilcromo-benzolo. Ricordiamo, in particolare, le distanze (Cr—C dell'anello coordinato) che risultano rispettivamente di 2,18 e 2,19 \AA ; le distanze (Cr—C carbonilico) ($\sim 3,00$ e $\sim 3,04 \text{ \AA}$ rispettivamente);

gli angoli $\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{C}=\text{O} \end{array}$ risultano in entrambi i composti prossimi a 90° (entro 2°)

circa), mentre gli aggruppamenti $\text{Cr}-\text{C}=\text{O}$ sono sensibilmente collineari; ed infine nel bis-tricarbonilcromo-difenile le direzioni ($\text{Cr}-\text{O}$) risultano prossime allo *staggering* rispetto ai legami dell'anello fenilico coordinato, in analogia a quanto riscontrato nel $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$.

In base a queste analogie ci sembra di poter ragionevolmente proporre anche per il $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, in base alle considerazioni già esposte in una Nota precedente sul $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$ [8], l'ipotesi di ibridizzazione ottaedrica $d^2_{xy} sp^3$ dell'atomo di cromo. La deviazione dallo *staggering* del gruppo $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ rispetto al fenile coordinato, da noi osservata nel $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, potrebbe essere spiegata sia in termini di deboli interazioni tra l'atomo di cromo ed il gruppo fenilico non coordinato sia in termini di distorsioni dovute all'impacchettamento intermolecolare.

L'autore desidera esprimere il suo più vivo ringraziamento al prof. Corradini, senza il cui aiuto e consiglio questo lavoro non avrebbe potuto essere scritto. Desidera inoltre ringraziare il prof. Natta per il vivo incoraggiamento ricevuto.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 2271 (1959).
- [2] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **82**, 2075 (1960).
- [3] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 5510 (1959).
- [4] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », **26**, 511 (1959).
- [5] G. ALLEGRA, P. GANIS, L. PORRI e P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », **30**, 44 (1961).
- [6] R. ERCOLI, F. CALDERAZZO e A. ALBEROLA, « La Chimica e l'Industria », **41**, 975 (1959).
- [7] L. O. BROCKWAY, R. V. G. EWENS e M. W. LISTER, « Trans. Faraday Soc. », **34**, 1350 (1938).
- [8] G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », in corso di stampa.
- [9] G. W. WHELAND, « Resonance in Organic Chemistry », p. 172 - J. Wiley e Sons, N. Y. (1955).
- [10] F. JELLINEK, « Nature », **187**, 871 (1960).

Chimica. — *Spettro di assorbimento del tricloruro di fosforo allo stato di vapore nell'ultravioletto lontano: costanti di forza e funzioni termodinamiche* (*). Nota di VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Lo spettro di assorbimento ultravioletto del tricloruro di fosforo allo stato liquido è stato misurato negli ultimi anni da P. W. Davis e R. A. Oetjen [1]. Prima di questo lavoro soltanto la banda verso 189 cm^{-1} era stata esaminata con il metodo dei raggi restanti da J. K. O'Loane [2]. Lo spettro di diffusione ha costituito l'oggetto di numerosi lavori [3].

Lo studio dello spettro nelle microonde [4] ha confermato per la molecola in oggetto una struttura piramidale simmetrica del tipo YX_3 (simmetria C_{3v}) con un angolo $\alpha = \text{XYX} = 100^\circ 6' \pm 20'$ e una distanza $\text{Y}-\text{X} = 2,043 \pm 0,003\text{ \AA}$. La molecola possiede dunque sei modi di vibrazione di cui due doppiamente degeneri, quindi quattro frequenze attive sia in Raman che in ultravioletto. Secondo la nomenclatura data da Herzberg [5] verranno indicate con ν_1 e ν_2 le due righe Raman polarizzate, e con ν_3 e ν_4 le due depolarizzate.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo utilizzato uno spettrografo che si vale come elemento dispersore di radiazioni di un reticolo «échelette» a 14 righe/mm, e permette lo studio della regione tra 20 e $45\text{ }\mu$ con un buon potere risolvante, dell'ordine di $0,5\text{ cm}^{-1}$. L'apparecchio è stato realizzato secondo il montaggio di Pfund da A. Hadni [6] presso il Département Infrarouge del Laboratoire de Recherches Physiques della Facoltà di Scienze di Parigi, e ci è stato gentilmente messo a disposizione dal prof. Jean Lecomte, Direttore del Dipartimento stesso.

L'apertura degli specchi, metallizzati per doratura, è $f/3,3$. La sorgente di radiazioni è costituita da un Global. Le radiazioni stesse vengono modulate da un disco rotante che porta, al posto dei settori opachi, delle lamelle di salgemma: in questo modo vengono modulate soltanto le radiazioni di grande lunghezza d'onda ($> 15\text{ }\mu$) per le quali il salgemma diventa opaco. Le radiazioni parassite di bassa lunghezza d'onda giungono quindi sul ricevitore sotto forma di segnale continuo, che non viene amplificato dall'amplificatore a bassa frequenza, accordato sulla frequenza di modulazione (7 cicli/sec).

(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Ricerche Fisiche alla Sorbonne (Parigi) diretto dal prof. J. Lecomte, in collegamento con il Nucleo di Ricerche di Strutturistica molecolare del Centro Studi di Chimica applicata del C. N. R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

Oltre che da questo sistema di filtrazione, le radiazioni di elevata frequenza, presenti in rapporto enorme insieme a quelle di bassa frequenza nell'emissione della sorgente, vengono eliminate per riflessione su uno specchio smerigliato e con filtri di Christiansen a secco appositamente realizzati, nei quali il ruolo di liquido interstiziale è costituito dall'aria. In questo modo le radiazioni che escono dal monocromatore hanno un'elevata purezza.

Una cassa metallica a tenuta stagna, del volume di circa 2 mc., racchiude l'insieme dello spettrografo. Essa viene attraversata continuamente da una corrente d'aria secca proveniente da una colonna ad allumina attivata. È molto importante eliminare con la massima cura il vapor d'acqua atmosferico che presenta uno spettro rotazionale molto intenso in tutto l'ultra-rosso lontano.

La cella d'assorbimento, della lunghezza di 15 cm, chiusa da due finestre di polietilene di circa 50 μ di spessore, dopo essiccazione accurata durante parecchie ore con aria secca, veniva riempita con una corrente di aria secca che trascinava i vapori del tricloruro di fosforo contenuto in un pallone. Data l'elevata tensione di vapore del composto, la concentrazione così ottenuta era più che sufficiente per le misure, con lo spessore indicato.

La sostanza, di un grado di purezza molto elevato, proveniva dalla Società Carlo Erba, ed è stata ridistillata prima di ogni misura.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Riportiamo nella Tabella I i risultati delle nostre misure, insieme a quelli ottenuti da altri Autori.

TABELLA I.

Raman (vapore) (Nielsen e Ward)	U. R. (liquido) (Davis e Oetjen)	U. R. (vapore) (Lorenzelli e Möller)	Attribuzione
514 (8 νd)	507,4 \pm 0,5	504 F	ν_1 (A)
482 (3 d)	493,5 \pm 0,5	482 \perp m	ν_3 (E)
		\sim 450 dd	$\nu_2 + \nu_4$ (E)
		395 d	2 ν_4 (A + E)
		315-280 dd	$\nu_1 - \nu_4$ } (E) $\nu_3 - \nu_4$ }
256 (10)	260,1 \pm 0,2	252 F (*)	ν_2 (A)
184 (10)	189,0 \pm 0,3	(198) \perp	ν_4 (E)

(*) In questa zona cade anche il secondo ordine della regione di 500 cm^{-1} nello spettro fornito dal reticolo. L'indicazione dell'intensità di questa banda non può dunque essere garantita.

Abbiamo inoltre trovato due altre bande molto deboli e larghe verso 270 e 340 cm^{-1} , che attribuiamo ad oscillazioni fondamentali del POCl_3 , presente come impurezza. Questa ipotesi si trova confermata dall'esame dello spettro di diffusione di questo composto, pubblicato da A. Langseth [7]. Si potrebbe anche prevedere un altro assorbimento del POCl_3 nella nostra regione corrispondente alla riga Raman a 486,24 cm^{-1} , ma esso non è risolto nei nostri spettri essendo compreso nel contorno delle bande ν_1 e ν_3 del PCl_3 .

Le frequenze che abbiamo misurato sono in buon accordo con quelle fornite dallo spettro di diffusione e dallo spettro di assorbimento allo stato liquido. In rapporto a quest'ultimo i nostri valori allo stato di vapore si mostrano in maniera sistematica un poco più bassi, salvo per la ν_4 , che verrà ulteriormente discussa.

È noto che gli studi allo stato di vapore forniscono argomenti interessanti per l'identificazione delle vibrazioni attraverso lo studio del contorno delle bande di assorbimento. Noi abbiamo potuto mettere in evidenza nelle bande a 504 cm^{-1} e 252 cm^{-1} una struttura a tre rami P, Q, R che corrisponde perfettamente a quella che si prevede teoricamente per un'oscillazione parallela all'asse ternario di un rotatore simmetrico. Allo stesso modo il contorno simmetrico della banda a 482 cm^{-1} si accorda con la struttura di una banda perpendicolare per lo stesso tipo di rotatore. Viene confermata così la sua attribuzione alla vibrazione fondamentale ν_3 .

La frequenza fondamentale ν_4 , che era stata già misurata da O'Loane [2] e da Davis e Oetjen [1] a 189 cm^{-1} sul liquido, esce dalla regione da noi studiata. Essa si manifesta però con una banda centrata a 395 cm^{-1} , che noi abbiamo assegnato alla prima armonica $2\nu_4$. Questo ci induce a prendere per la ν_4 allo stato di vapore un valore un poco più elevato, 198 cm^{-1} , che abbiamo riportato in Tabella I tra parentesi.

Oltre alle zone di assorbimento verso 450 cm^{-1} e 280-315 cm^{-1} , che abbiamo attribuito a frequenze di combinazione, si può prevedere anche l'armonica $2\nu_2$: questa coincide però quasi esattamente (a meno del fattore di anarmonicità della vibrazione) con la ν_1 , ciò che ci ha impedito di metterla in evidenza.

COSTANTI DI FORZA.

La funzione potenziale più generale corrispondente alla simmetria della molecola è una funzione a sei costanti, sviluppata da Rosenthal [8]: purtroppo la massa degli atomi P e Cl è troppo grande perché si possano mettere in evidenza gli spostamenti isotopici o risolvere la struttura di vibrazione-rotazione. Si perdono così i due soli modi che permettano di determinare le due costanti di forza addizionali.

Abbiamo utilizzato una funzione potenziale a quattro costanti, sviluppata da Howard e Wilson [9] che si scrive, secondo le notazioni di Herzberg [5]:

$$2V = k_1 (Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k'_1 (Q_{12}Q_{13} + Q_{12}Q_{14} + Q_{13}Q_{14}) + \\ + k_8 (\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k'_8 (\delta_{23}\delta_{24} + \delta_{23}\delta_{34} + \delta_{24}\delta_{34})$$

dove Q_{ij} è la variazione di lunghezza del legame tra gli atomi i e j , indicando con 1 l'atomo Y e con 2, 3 e 4 i tre atomi X. δ_{ij} rappresenta la variazione dell'angolo $X\hat{Y}X$.

I valori ottenuti per le quattro costanti sono i seguenti (in unità 10^4 dine/cm):

$$k_t = 20,7 \quad k'_t = 1,69 \quad k_\delta/l^2 = 3,36 \quad k'_\delta/l^2 = 0,413$$

Le costanti sono evidentemente differenti da quelle che si possono ottenere a partire dalle frequenze di Davis e Oetjen per lo stato liquido in ultrarosso, o da quelle Raman, ma sono senza dubbio più esatte, essendo calcolate dalle frequenze di vibrazione molto precise della molecola senza perturbazioni.

A questo proposito è opportuno notare che k_t e k_δ/l^2 (che in una rappresentazione in coordinate normali sono riferibili prevalentemente ad una variazione delle distanze X—Y) sono poco modificate dal cambiamento di stato d'aggregazione, mentre le due costanti di deformazione angolare k'_t e k'_δ/l^2 e soprattutto la seconda, sembrano risentirne in misura assai maggiore.

PROPRIETÀ TERMODINAMICHE.

Non esistono, a nostra conoscenza, nella bibliografia misure sperimentali recenti dei valori delle funzioni termodinamiche del tricloruro di fosforo: non teniamo in considerazione le vecchie misure di Regnault [10], limitate d'altronde ai valori medi del calore specifico in un intervallo di temperatura molto ristretto.

È noto come sia possibile calcolare con grande precisione i valori delle funzioni termodinamiche delle molecole allo stato gassoso utilizzando i dati molecolari ottenuti dagli spettri ultrarossi e Raman. I valori calcolati in questo modo sono a volte più precisi di quelli determinati con misure termiche dirette, che sono in generale difficili e fastidiose, quando non sono impossibili.

Abbiamo utilizzato il metodo standard sviluppato da Herzberg [11]. Ammettendo certe condizioni semplificatrici (indipendenza di vibrazione e rotazione, armonicità delle vibrazioni, ecc.) si ottengono per le quattro funzioni principali di un rotatore simmetrico considerato rigido le espressioni seguenti:

$$C_p^\circ = 4R + C_{p,v}^\circ$$

$$H^\circ = E^\circ + 4RT + H_v^\circ$$

$$S^\circ = 2,2868 (8 \log_{10} T + 3 \log_{10} M + \log_{10} I_a I_b^2 - 2 \log_{10} \sigma) - 7,6973 +$$

$$+ \frac{H_v^\circ}{T} - \frac{(F_v^\circ - E_{o,v}^\circ)}{T}$$

$$- \frac{(F^\circ - E_o^\circ)}{T} = S^\circ - \frac{H_v^\circ}{T} - 4R$$

M = massa della molecola in unità di massa atomica;

I_a = momento d'inerzia della molecola rispetto all'asse di simmetria (in u. m. a. $\times \text{\AA}^2$);

I_b = momento d'inerzia della molecola rispetto ad un asse perpendicolare all'asse di simmetria;

σ = numero di simmetria.

I termini vibrazionali, con le ipotesi ammesse, si possono esprimere come somma di contributi dovuti alle singole oscillazioni fondamentali, cioè:

$$C_{p,v}^{\circ} = \sum_i \frac{C_{p,v_i}^{\circ}}{d_i} \quad ; \quad H_v^{\circ} = \sum_i \frac{H_{v_i}^{\circ}}{d_i} \quad ; \quad -\frac{(F_v^{\circ} - E_{o,v}^{\circ})}{T} = -\sum_i \frac{(F_{v_i}^{\circ} - E_{o,v_i}^{\circ})}{d_i T}$$

dove d_i è il grado di degenerazione della vibrazione fondamentale di frequenza v_i .

I calcoli sono molto semplificati dall'impiego di tabelle (ad esempio quelle pubblicate da Aston [12]) che danno i valori di

$$C_{p,v_i}^{\circ} \quad , \quad \frac{H_{v_i}^{\circ}}{T} \quad \text{e} \quad -\frac{(F_{v_i}^{\circ} - E_{o,v_i}^{\circ})}{T}$$

in funzione di v_i/T .

Utilizzando i dati molecolari ottenuti con le microonde [4] abbiamo calcolato per i due momenti d'inerzia della molecola i valori seguenti (in u. m. a. $\times \text{\AA}^2$):

$$I_a = 347,9$$

$$I_b = 195,6.$$

La Tabella II riporta i valori calcolati per le funzioni termodinamiche a differenti temperature (compresa quella di ebollizione, p. e. = $73,5^{\circ}\text{C}$) tra $273,16^{\circ}\text{K}$ e 1000°K : essi si riferiscono a un gas ideale ad 1 atm.

TABELLA II.

Funzione (cal. grado ⁻¹ mole ⁻¹)	T (°K)									
	273,16	298,16	346,66 (p. e.)	400	500	600	700	800	900	1000
C_p°	16,8	17,2	17,8	18,2	18,8	19,1	19,3	19,4	19,5	19,6
$\frac{H^{\circ} - E_o^{\circ}}{T}$	12,4	12,8	13,5	14,1	15,0	15,6	16,1	16,5	16,9	17,1
S°	72,9	74,4	77,1	79,6	83,8	87,2	90,2	92,8	95,1	97,1
$-\frac{(F^{\circ} - E_o^{\circ})}{T}$	60,5	61,6	63,6	65,6	68,8	71,6	74,1	76,2	78,2	80,0

A parte le già citate misure sperimentali di Regnault, bisogna segnalare che D. M. Yost e T. F. Anderson [13] hanno calcolato l'entropia virtuale S° a 298°K per mezzo delle frequenze Raman del tricloruro di fosforo allo stato liquido e dei dati molecolari forniti dalla diffrazione elettronica. Essi danno un valore $S^\circ_{298} = 74,7 \text{ cal.grado}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$, con una elevata incertezza ($\pm 3 \text{ cal.grado}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$), giustificata dalla inesattezza dei loro dati di partenza.

Nel nostro caso la buona precisione delle frequenze e dei dati molecolari impiegati ci permettono di calcolare una incertezza di $\pm 1\%$ per i valori ottenuti.

Ringraziamo il prof. Jean Lecomte, Directeur de Recherches al Centre National de la Recherche Scientifique per averci gentilmente accolto e messo a disposizione le attrezzature del Suo Laboratorio alla Sorbonne, e il prof. G. B. Bonino per l'interesse mostrato al presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. W. DAVIS e R. A. OETJEN, « J. Mol. Spectr. », 2, 253 (1958); P. W. DAVIS, Univ. Microfilm 12017; Dissert. Ann. Arbor, Michigan 1955.
- [2] J. K. O'LOANE, « J. Chem. Phys. », 21, 669 (1953).
- [3] H. BRAUNE e G. ENGELBRECHT, « Z. phys. Chem. », B 19, 303 (1932); S. VENKATESWARAN, « Phyl. Mag. », 14, 258 (1932); ibid., 15, 263 (1933); J. CABANNES e A. ROUSSET, « Ann. Phys. », 19, 229 (1933); J. R. NIELSEN e N. E. WARD, « J. Chem. Phys. », 10, 81 (1942).
- [4] P. KISLIUK e C. H. TOWNES, « J. Chem. Phys. », 18, 1109 (1950).
- [5] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. - II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York 1945.
- [6] A. HADNI, « Ann. Phys. », 13, 235 (1956).
- [7] A. LANGSETH, « Z. Physik », 72, 350 (1931).
- [8] J. E. ROSENTHAL, « Phys. Rev. », 47, 235 (1935).
- [9] J. B. HOWARD e E. B. WILSON Jr., « J. Chem. Phys. », 2, 630 (1934).
- [10] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer Verlag, Berlin 1923, vol. II, p. 1255; ibid. Ew I, p. 690.
- [11] Loc. cit., pp. 501-530.
- [12] H. S. TAYLOR e S. GLASSTONE, *A Treatise on Physical Chemistry*, van Nostrand, New York 1942.
- [13] D. M. YOST e T. F. ANDERSON, « J. Chem. Phys. », 2, 624 (1934).

Chimica. — *Osservazioni sugli spettri infrarossi dei carbonili di cobalto:* $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^(*). Nota di MARIO PERALDO, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

Nel quadro delle ricerche in corso in questo Istituto era stata esaminata la struttura del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ [2] e di alcuni carbonili di struttura simile [7].

F. A. Cotton e R. R. Monchamp [1] hanno riportato gli spettri infrarossi con media risoluzione del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ nella zona delle vibrazioni di valenza dei gruppi CO, osservando che il numero di bande infrarosse corrispondenti alle vibrazioni di valenza dei CO nel $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ è inferiore a quello dei modi normali attivi all'IR per la struttura proposta da P. Corradini [2] fig. 1. In particolare hanno osservato una sola banda di valenza dei CO a ponte invece delle due attive all'IR per la simmetria C_{3v} del modello.

In questa Nota desideriamo dimostrare che l'assenza di una delle due bande nella zona dei CO a ponte nello spettro del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ è in pieno accordo con la struttura proposta, quando si consideri che l'angolo α di fig. 1 *b*) è di $88^\circ \pm 3^\circ$, che l'angolo β fig. 1 *a*) è di 12° e che il ciclo $[-\text{CO}-\text{Co}(\text{CO})_2-]_3$ è legato al gruppo $\text{Co}(\text{CO})_3$ solo tramite legami Co—Co. Infatti, sebbene in qualsiasi modo normale tutti gli atomi di una molecola contribuiscano alle variazioni del momento elettrico e perciò all'intensità di assorbimento nell'infrarosso; quando la molecola vibra alla frequenza propria di uno dei gruppi che la costituiscono (i tre CO a ponte per esempio nel nostro caso), le ampiezze con cui vibra il resto della molecola (i CO terminali per esempio) saranno tanto minori quanto più questa frequenza è differente dalle frequenze di risonanza del resto della molecola e quanto più le forze che legano il gruppo al resto della molecola sono deboli. Il valore del momento elettrico totale potrà in tal caso non essere molto differente da quello parziale del gruppo relativamente « isolato ».

Riteniamo che questa separazione sia in prima approssimazione senz'altro lecita, all'interno della molecola del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, tra le vibrazioni di valenza dei CO a ponte e quelle dei CO terminali del gruppo $\text{Co}(\text{CO})_3$. Infatti i due tipi di gruppi hanno frequenze alquanto diverse, e sono separati tra di loro, oltre che da 2 legami Co—C, anche da 1 legame Co—Co. Le frequenze di vibrazione Co—C e specialmente quelle Co—Co sono molto più basse di quelle in esame e perciò le interazioni tra CO a ponte e CO del gruppo $\text{Co}(\text{CO})_3$ anche se le relative frequenze sono poco diverse sono molto ridotte.

I gruppi CO terminali dei $\text{Co}(\text{CO})_2$ sono invece separati dai CO a ponte solo da 2 legami Co—C. Però, siccome l'angolo β è di 12° e le interazioni tramite

(*) Lavoro eseguito all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

forze di valenza tra CO a ponte e CO terminali si trasmettono attraverso la espansione e contrazione (« breathing ») del triangolo tratteggiato in fig. 1, le interazioni tra i due tipi di gruppi sono ridotte per il fattore $\sin 12^\circ = 0,207$, che si ripercuote al quadrato sulle intensità di assorbimento e il valore di $\sin^2 12^\circ$ è solo 0,043.

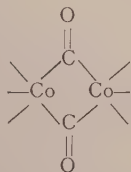
Ha così senso, valutare, almeno in prima approssimazione, il rapporto tra le intensità di assorbimento delle vibrazioni di specie A_1 ed E dei CO a ponte combinando in fase (A_1) e, sfasati di $\pm 2/3$ (E), i tre vettori elettrici che rappresentano la variazione locale del momento elettrico in ciascuno di questi gruppi CO.

Il momento elettrico risultante è proporzionale a $3 \cos \alpha$ nella vibrazione di specie A_1 e a $3/2 \sin \alpha$ in quelle di specie E_1 . Siccome le intensità sono proporzionali al quadrato dei momenti elettrici [3] il rapporto (mediato per una orientazione qualsiasi della molecola rispetto al raggio trattandosi di soluzioni) tra le intensità delle vibrazioni di specie A_1 e delle due degenerate di specie E del sistema dei tre CO a ponte non deve essere molto diverso dal valore limite $2 \cot^2 \alpha$, in cui $\alpha = 88^\circ \pm 3^\circ$ (ossia: 0,015 per $\alpha = 85^\circ$, 0,0055 per $\alpha = 87^\circ$ e 0,0006 per $\alpha = 89^\circ$).

Inoltre il valore di 68° dell'angolo γ introduce, nel contributo dei gruppi $\text{Co}(\text{CO})_2$ all'intensità della A_1 dei CO a ponte, il fattore $\cos^2 68^\circ = 0,14$ migliorando l'approssimazione precedente.

In altre parole si può dire che lo spettro IR del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, nella zona delle vibrazioni di valenza del CO a ponte, è in accordo con la presenza di un anello piano a 6 atomi a simmetria D_{3h} che si può immaginare ottenuto deformando l'anello a simmetria C_{3v} legato molto debolmente al gruppo $\text{Co}(\text{CO})_3$ e segnato in grassetto in fig. 1 α (Tabella I). Saranno intense all'IR nell'anello $C_{3v} \approx D_{3h}$ le vibrazioni attive nell'anello D_{3h} mentre saranno da deboli a debolissime le vibrazioni inattive nel D_{3h} e attive nel C_{3v} .

D'altra parte si può escludere quasi con certezza che la separazione tra la A_1 e la E dei CO a ponte sia trascurabile ossia che le due vibrazioni siano accidentalmente degenerate. Infatti i tre gruppi sono uguali, sono vicini tra di loro per lo meno tanto quanto i CO in ogni gruppo $\text{Co}(\text{CO})_2$ o $\text{Co}(\text{CO})_3$, per i quali in altri carbonili si osservano notevoli sdoppiamenti (si veda per esempio il $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ il $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ecc. [4] e soprattutto il $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [1, 7] e per lo meno tanto quanto i CO nell'anello



del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ che dà luogo a due bande distinte. Inoltre il valore dell'angolo β favorisce molto l'interazione tra i CO a ponte (fig. 1). Per la molecola del

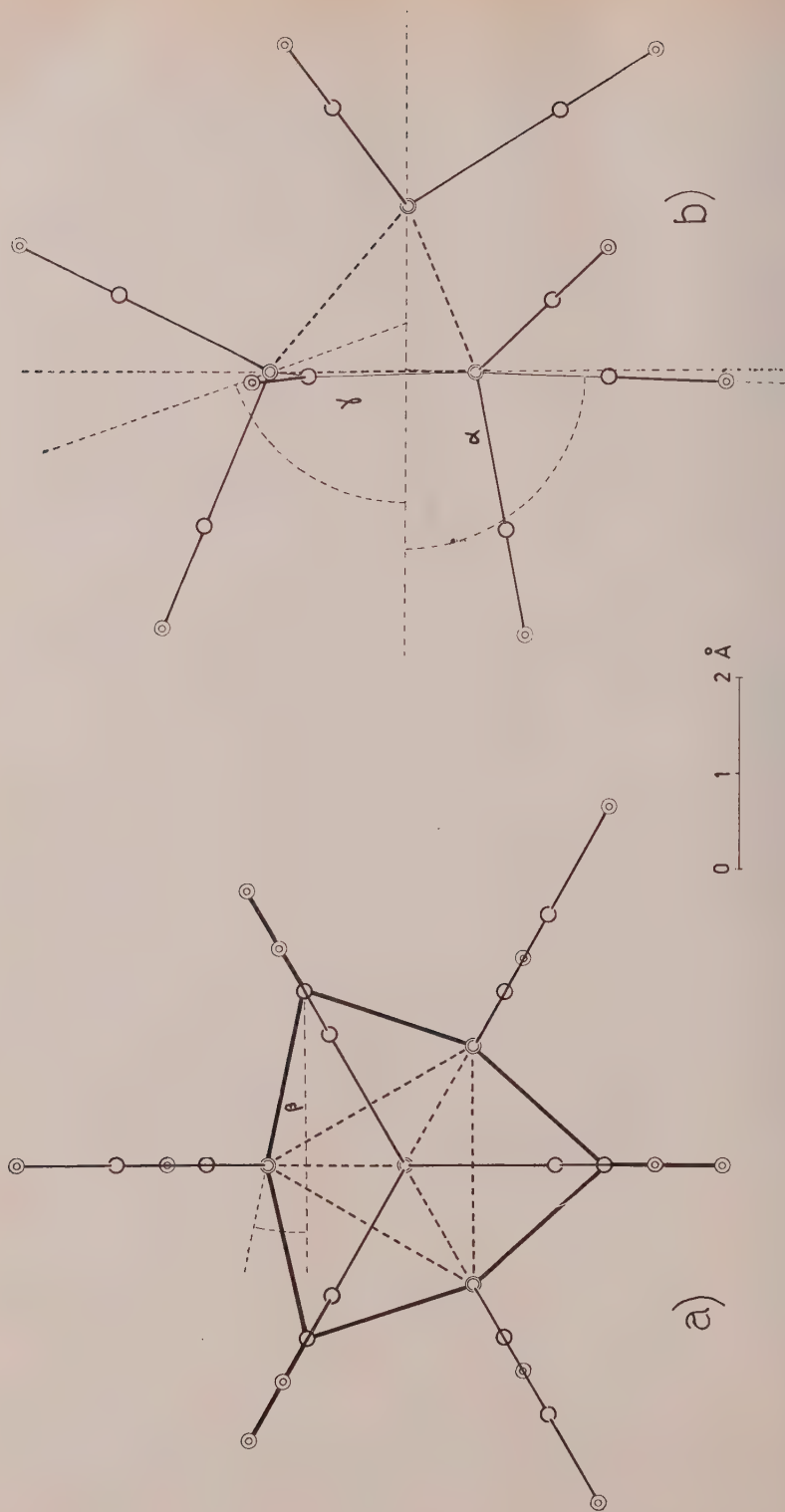


Fig. 1. - Proiezioni della molecola del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (P. Corradini, G. Perego, dati non pubblicati).
 a) su un piano perpendicolare alla trigra; b) su un piano contenente la trigra.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ non sembra perciò accettabile la spiegazione fornita da W. Beck e K. Lottes [6] della presenza di una sola banda intensa corrispondente alle vibrazioni di valenza dei CO a ponte.

Il metodo della « simmetria locale » o meglio dei « gruppi isolati » (che nel caso dei gruppi biatomici la simmetria locale non è determinante) era stato applicato a composti carbonilici da F. A. Cotton et al. a gruppi molto ben separati dal resto della molecola [4] e l'opportunità della sua applicazione va valutata caso per caso.

TABELLA I.

Specie attività e intensità dei modi normali di valenza dei gruppi CO della molecola $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ isolata, analizzati negli oscillatori equivalenti che li costituiscono.

Gruppo prevalentemente interessato nei modi normali considerati	Differenza di fase tra i CO nel gruppo	Differenza di fase tra i gruppi equivalenti nella molecola	Specie e intensità probabile nell'I. R. per $\alpha=87^\circ$ e $\gamma=68^\circ$ (C_{3v})	Specie e attività; ammessa una simmetria D_{3d} per il ciclo $(-\text{Co}-\text{CO}-)_3$ isolato
>C=O	—	O	A_1 <i>dd</i>	A'_1 R
	—	$\frac{\pm 2\pi}{3}$	E <i>f</i>	E' IR—R
>Co(CO)_2	O	O	A_1 <i>m</i>	—
		$\frac{\pm 2\pi}{3}$	E <i>ff</i>	—
	π	O	A_1 <i>ff</i>	—
		$\frac{\pm 2\pi}{3}$	E <i>dd</i>	—
>Co(CO)_3	O	—	A_1 <i>f</i>	—
	$\frac{\pm 2\pi}{3}$	—	E <i>f</i>	—

dd = debolissimo, *f* = forte, *ff* = fortissimo, *m* = medio, R = attivo nel Raman, I.R. = attivo all'I.R.

Nella zona di assorbimento dei CO terminali, considerato che l'angolo γ è di 68° , nessuna delle sei bande prevedibili per i nove gruppi CO terminali [1] dovrebbe avere intensità trascurabili. Due di queste, derivano dallo sdoppiamento delle due vibrazioni di valenza CO dei gruppi Co(CO)_2 isolati all'atto dell'inserimento di questi nel sistema $[\text{Co(CO)}_2]_3$ (Tabella I) e tale sdoppiamento potrebbe essere trascurabile. Nello spettro del $(\text{CO})_3\text{Co}(-\text{CO}-)_2\text{Co}(\text{CO})_3$ [1, 8] si notano però sdoppiamenti dell'ordine di quelli che si osservano

nello spettro del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e attribuibili a interazioni tra i due gruppi $\text{Co}(\text{CO})_3$ tramite i CO a ponte e il legame $\text{Co}-\text{Co}$. Siccome la separazione tra i tre gruppi $\text{Co}(\text{CO})_2$ nel $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ sono molto simili a quelle tra i gruppi $\text{Co}(\text{CO})_3$ nel $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ non è molto convincente spiegare la presenza nello spettro IR del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ di sole quattro bande intense per i nove CO terminali considerando i gruppi $\text{Co}(\text{CO})_2$ isolati tra di loro, pure se nello spettro del $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ [6] si osservano in tale intervallo solo quattro bande.

Nelle molecole dell'idrocarbonile $\text{H FeCo}_3(\text{CO})_{12}$ e dei suoi sali [7] il gruppo $\text{Co}(\text{CO})_3$ del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ è sostituito dal gruppo isoelettrico $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}$ o $\text{Fe}(\text{C})\text{O}_3\text{M}$. Negli spettri corrispondenti, le frequenze dei gruppi $\text{Fe}(\text{CO})_3$ verosimilmente dovrebbero risultare spostate rispetto a quelle del sistema $\text{Co}(\text{CO})_{23}$ presente nelle stesse molecole. Nel caso che il rilevamento di sole 4 bande di valenza dei CO terminali nel $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ fosse accidentale, negli spettri di queste molecole ottenuti con sufficiente risoluzione, si potrebbe perciò sperare di osservare tutte le bande prevedibili. In spettri a bassa risoluzione di alcune di queste molecole [7] si osservano, nella zona dei CO terminali, nuove bande intense, spostate verso le basse frequenze, che potrebbero anche corrispondere ai CO dei gruppi $\text{Fe}(\text{CO})_3$. In questi spettri si nota una sola banda attribuibile a CO a ponte, in accordo con la presenza in queste molecole dello stesso sistema di CO a ponte del $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Negli spettri del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in soluzione [1, 8] si osservano due bande nell'intervallo delle vibrazioni di valenza dei CO a ponte. Vengono così esclusi modelli ad anello piano o quasi piano [1]. Anche per questa molecola l'accoppiamento tra CO a ponte e terminali deve essere piuttosto lasco e, sebbene non si verifichino le condizioni particolarmente favorevoli del caso precedente e perciò con minore approssimazione, si può cercare di valutare il rapporto di intensità tra le due bande in funzione dell'angolo tra i due $\text{C}=\text{O}$ dell'anello. Si trovano in effetti valori in accordo con il modello di Mills e Robinson [9] giustificando indirettamente il procedimento usato per il $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. La banda più intensa corrisponderebbe alla vibrazione di specie B_1 , mentre quella a maggior frequenza corrisponderebbe alla vibrazione di specie A_1 .

Ringrazio il prof. G. Natta per l'incoraggiamento datomi e il prof. P. Corradini per avermi fornito alcuni dati roentgenografici inediti e per utili discussioni, avute con lui.

Chimica. — *Sulla permeselettività di membrane inorganiche a scambio ionico costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro*^(*). Nota di GIULIO ALBERTI, presentata^(**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Le membrane organiche a scambio ionico hanno assunto in questi ultimi anni un'importanza notevole per le molteplici applicazioni sia nel campo industriale che in quello della ricerca chimica pura ed applicata.

La natura organica di tali membrane le rende però inadatte ad essere utilizzate ad elevate temperature o in presenza di alte dosi di radiazioni ionizzanti. Per poter usufruire delle proprietà permeselettive delle membrane a scambio ionico anche in tali casi, si è pensato di preparare delle membrane completamente inorganiche. Tali membrane potrebbero trovare utili applicazioni in celle liquide ad elevata temperatura, nella lavorazione dei prodotti di fissione o in altri particolari impieghi connessi con l'esercizio di un reattore nucleare. Esse potrebbero inoltre sostituire vantaggiosamente le membrane organiche anche in talune separazioni analitiche, poiché molti ioni presentano una spiccata affinità per gli scambiatori inorganici.

Quale scambiatore inorganico si è scelto il fosfato di zirconio in quanto la sua elevata resistenza al calore e alle radiazioni è già stata stabilita da Kraus [1], Amphlett [2] [3] e dall'autore [4] [5].

Poiché nelle preparazioni usuali del fosfato di zirconio tale scambiatore viene ottenuto in forma polverulenta, un grave problema che si incontra nella preparazione di tali membrane è la scelta di una adatta sostanza legante.

In questa Nota preliminare vengono riportati i risultati ottenuti con membrane costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro e preparate nella maniera seguente:

in 550 ml di una soluzione ottenuta mescolando 50 ml di H_3PO_4 14,7 N con 500 ml di HCl 4,4 N vengono sospesi omogeneamente 5 g di fibra di lana di vetro. Si aggiungono quindi lentamente e sotto agitazione 60 ml di HCl 4 N contenenti 9,5 g di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Il precipitato è lavato per decantazione sino a pH 4 e poi viene filtrato sotto vuoto su Buchner Ø cm 7. Si può ottenere così facilmente un cilindro alto 10–15 cm costituito da fibre di lana di vetro impregnate con fosfato di zirconio. Dopo essiccamento in stufa a 50°C. tale cilindro viene compresso con un torchio fino ad ottenere una membrana avente uno spessore di 5 mm. Ciò al fine di evitare le eccessive lacunarità ottenute per diretta filtrazione. Le membrane così preparate presen-

(*) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica delle Radiazioni e Chimica Nucleare del C.N.E.N., presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

tano una elevata resistenza meccanica ed una compattezza che permette di bagnarle e disidratarle diverse volte senza danni apparenti.

Prove preliminari effettuate con tali membrane hanno dimostrato che il grado di permselettività per i vari ioni aumenta con l'aumentare dell'affinità ione-scambiatore.

In Tabella I sono riportati alcuni risultati ottenuti per gli ioni Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+ ad una conc. 0,1 N.

TABELLA I.

Permselettività di membrane costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro.

Ione	% permselettività	Ione	% permselettività
Li^+	35	K^+	64
Na^+	45	Cs^+	67

I risultati preliminari ottenuti sono incoraggianti in quanto esiste la possibilità di migliorare ancora notevolmente le proprietà permselettive delle membrane inorganiche.

Adatti leganti inorganici potranno ad esempio sostituire favorevolmente il supporto di lana di vetro in modo da ottenere un più alto rapporto scambiatore-sostanza inerte aumentando così il grado di permselettività della membrana stessa.

Le ricerche attuali vertono principalmente sulla ricerca di tali sostanze leganti.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] K. A. KRAUS, H. O. PHILLIPS, T. A. CARLSON e J. S. JOHNSON, «Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy», 2nd, Geneva 1958, 28, p. 3.
- [2] C. B. AMPHLETT, L. A. McDONALD e M. J. REDMAN, «J. Inorg. and Nuclear Chem.», 6, 220 (1958).
- [3] C. B. AMPHLETT, «Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy», 2nd, Geneva 1958, 28, p. 17.
- [4] G. ALBERTI e A. CONTE, «Rend. Accad. Naz. Lincei», serie VIII, 27, 225 (1959).
- [5] G. ALBERTI e A. CONTE, «J. Chromatog.», 5, 244 (1961).

Chimica organica. — *Preparazione di derivati decaidro-chinossalinici* (*). Nota di GIAN FRANCO BETTINETTI, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

È già stato messo in evidenza in una precedente Nota [1] che la riduzione catalitica a temperatura e pressione ambiente con carbone palladiato degli acidi chinossalin-2-carbossilico e chinossalin-2,3-dicarbossilico è notevolmente influenzata dalla natura del mezzo in cui si opera. In acqua la riduzione non va oltre all'assorbimento di una mole di idrogeno e si formano i corrispondenti diidroderivati, essa al contrario procede in modo diverso se si impiegano i sali alcalini dei due acidi in mezzo basico. In questo caso si osserva l'assorbimento di due molecole di idrogeno per mole di acido e si perviene ai termini 1, 2, 3, 4-tetraidroridotti.

Ora ho voluto sperimentare quale fosse il comportamento di queste chinossaline alla riduzione in mezzo acido per acido minerale forte. Ho constatato, almeno per il termine dicarbossilico, che se la reazione viene condotta sospendendo il prodotto in una soluzione di acido cloridrico, la riduzione può essere spinta fino all'assorbimento di cinque moli di idrogeno. La possibilità di effettuare questa idrogenazione e la velocità di reazione sono condizionate dalla acidità del mezzo: così se si opera in una soluzione 0,1 N di acido, la reazione si arresta dopo un assorbimento di circa una mole di idrogeno per mole di reagente, mentre essa non avviene per l'insorgere di manifeste reazioni di demolizione se la concentrazione dell'acido è 4-4,5 N. In soluzione 0,5 N si arriva a completare la reazione ma con velocità estremamente lenta, mentre essa procede in modo abbastanza soddisfacente se si opera in acido cloridrico 1 N.

L'andamento della riduzione non è continuo e regolare: la curva dell'assorbimento presenta un flesso in corrispondenza delle prime due moli di idrogeno, per poi riprendere, dopo un periodo di induzione più o meno lungo, con un andamento pressoché rettilineo fino alla fine del processo. Questo poteva già far supporre che la riduzione avvenisse prima sul nucleo eterociclico, nel senso di dare l'1, 2, 3, 4-tetraidroderivato, e poi sull'anello aromatico. Una conferma di ciò si è avuta interrompendo la reazione in alcune prove dopo l'assorbimento di due moli di idrogeno. Il prodotto che si isola in questo caso è l'acido 1, 2, 3, 4-tetraidro-chinossalin-2, 3-dicarbossilico ed è lo stesso stereoisomero, che si ottiene riducendo il sale bipotassico dell'acido in soluzione alcalina. Se la reazione invece viene spinta fino ad assorbimento completo di idrogeno, il prodotto che si isola è il bicloridrato del nuovo acido decaidro-chinossalin-2,3-dicarbossilico, che si presenta sotto forma di cristalli incolori

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

che si decompongono a 233° . Come era già stato osservato per la decaidro-2-metilchinossalina [2], anche il bicloridrato del termine in oggetto, cristallizza con una molecola d'acqua. Allo stesso bicloridrato dell'acido periidroridotto si perviene, con migliori rese, riducendo l'acido 1, 2, 3, 4-tetraidro-chinossalin-2, 3-dicarbossilico in soluzione di acido cloridrico 1 N. Poiché all'acido 1, 2, 3, 4-tetraidroridotto era stata attribuita la struttura trans [1], si può pensare che anche nel decaidroderivato i due carbossili abbiano la stessa configurazione spaziale. Per trattamento del bicloridrato con bicarbonato di sodio, si perviene all'acido libero che, per cristallizzazione da acqua ed alcool etilico, si presenta sotto forma di piccoli cristalli bianchi variamente solvatati, a punto di decomposizione 213° .

Per quanto concerne il comportamento dell'acido chinossalin-2-carbossilico, ho osservato che in soluzione di acido cloridrico 1 N l'idrogenazione a decaidroderivato non avviene; la reazione infatti si arresta quando è stata assorbita una quantità di gas approssimativamente uguale a un atomo di idrogeno per mole di acido. Nella sospensione si nota abbondante schiuma e i prodotti di riduzione sono costituiti da forme parzialmente ridotte colorate in verde-bruno e in azzurro, non ulteriormente idrogenabili e alterabili all'aria. Il decaidro-derivato di questo termine si ottiene invece se si effettua la riduzione anziché sull'acido, sul suo 1, 2, 3, 4-tetraidroderivato, ottenuto per riduzione del suo sale potassico in ambiente basico. La curva di reazione ha un andamento lineare e l'assorbimento corrisponde a tre moli di idrogeno. Per evaporazione delle soluzioni filtrate dal catalizzatore, si ottiene il bicloridrato del nuovo acido decaidro-chinossalin-2-carbossilico che, opportunamente purificato, si presenta sotto forma di cristalli incolori con punto di decomposizione 250° . Per trattamento con carbonato di sodio, da questo termine si perviene all'acido libero che, per cristallizzazione da alcool etilico, si ottiene sotto forma di cristalli bianchi solvatati con 1 mole di H_2O a punto di decomposizione 249° - 250° .

Ho inoltre, nelle stesse condizioni sperimentali adottate per la riduzione degli acidi chinossalinici, provato anche quale fosse il comportamento all'idrogenazione della chinossalina e della 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalina. Ho constatato che per la chinossalina, in queste condizioni, l'assorbimento è solo parziale (inferiore a una mole di idrogeno) e si formano sostanze colorate dapprima in verde e poi in azzurro. Questo prodotto molto verosimilmente è lo stesso semichinone già intravvisto da O. Hinsberg [3] nella riduzione chimica con $SnCl_2$ e HCl e più ampiamente studiato da R. Curti e S. Locchi [4] nella riduzione potenziostatica della chinossalina, e da questi Autori individuato come un prodotto di polimerizzazione del radicale libero. La mancata possibilità di riduzione dell'acido monocarbossilico a tetraidroderivato potrebbe perciò essere ricercata, oltre che per una eventuale decomposizione dei prodotti parzialmente ridotti, anche nella possibilità da parte dell'acido chinossalin-2-carbossilico di formare una semichinone polimerizzato; per l'acido bicarbossilico, venendo a mancare invece questa possibilità, essendo entrambe le posizioni 2 e 3 occupate dai carbossili, l'ulteriore riduzione risulta possibile.

A differenza degli acidi 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalinici, che, come detto, sono idrogenabili ai corrispondenti acidi decaidroridotti, la 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalina nelle medesime condizioni non è ulteriormente idrogenabile. Nessuna ipotesi mi sento di avanzare su questo differente comportamento dei termini con e senza carbossile.

Le analisi elementari sono state eseguite dal dott. L. Maggi, alla quale va il mio ringraziamento per la collaborazione.

PARTE SPERIMENTALE

ACIDO DECAIDRO-CHINOSSALIN-2, 3-DICARBOSSILICO.

a) *Riduzione parziale dell'acido chinossalin-2, 3-dicarbossilico in HCl 1 N.*

In una bevuta da 1000 cm³ vengono posti g 5,08 (0,02 mol) di acido chinossalin-2, 3-dicarbossilico biidrato, 200 cm³ di HCl 1 N, g 1 di carbone palladiato al 10 % e la sospensione viene ridotta a t. e p. ambiente. Poiché agli inizi si formano prodotti di parziale riduzione di colore nero che escono di fase e che solo col procedere della riduzione vanno lentamente in soluzione, si è reso necessario operare sotto energica agitazione. Si interrompe la reazione dopo 9 ore, quando sono stati assorbiti 850 cm³ di gas, pari a 2 moli di idrogeno per mole di acido. Si filtra (peso del residuo g 1,1) e, per evaporazione a 50° a pressione ridotta della soluzione incolore, si ottengono g 4,4 di un prodotto bianco, leggermente pastoso ed igroscopico, che si decompone a 115°. Alla sostanza, spappolata in 30 cm³ di acqua, si aggiungono sotto agitazione 3,2 g di NaHCO₃ e dopo 24 ore si filtra e si secca il precipitato ottenuto (g 0,6, bianco, dec. 205°). Per cristallizzazione da acqua, l'acido 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalin-2, 3-dicarbossilico si ottiene puro a punto di decomposizione 215-216° ed è identico a quello che si ottiene per riduzione del sale bipotassico dell'acido chinossalin-2, 3-dicarbossilico in soluzione alcalina.

b) *Riduzione totale dell'acido chinossalin-2, 3-dicarbossilico in HCl 1 N.*

In una bevuta da 1000 cm³ vengono posti g 5,08 (0,02 mol) di acido chinossalin-2, 3-dicarbossilico biidrato, cm³ 200 di HCl 1 N, g 1 di carbone palladiato al 10 % e la sospensione viene ridotta come precedentemente riportato, spingendo però la reazione fino ad assorbimento completo. L'idrogenazione si arresta dopo periodi di tempo variabili tra le 60 e le 70 ore, quando sono stati assorbiti 2400 cm³ di gas (valore medio), corrispondenti a 5 moli di idrogeno per mole di acido. Si filtra dal catalizzatore e, per evaporazione a 50° a pressione ridotta della soluzione incolore ottenuta, si ottengono 5,67 g di un prodotto bianco, vetroso e leggermente igroscopico che si altera a 120° e si decompone a circa 200-205°. Da questo prodotto, spappolato in quattro cm³ di HCl (d 1,19), per filtrazione si ottengono 3,26 g di una sostanza bianca non più pastosa ed igroscopica, che si decompone nettamente a 230°-231°. Dalle acque madri cloridriche di lavaggio concentrate a metà volume, per lungo

riposo si separa un ulteriore quantità di prodotto che pesa g 0,59 e si decompone a 230°-231°, con spettro I.R. identico a quello del prodotto principale.

Per cristallizzazione da HCl 20 %, o per precipitazione con HCl gassoso dalle sue soluzioni acquose concentrate, si ottiene il bicloridrato dell'acido decaidro-chinossalin-2, 3-di carbossilico, sotto forma di cristalli incolori che si decompongono a 233° e sono solvatati con 1 molecola d'acqua. Analisi:

	trov. %:	C 37,51;	H 6,05;	Cl 22,49;
per $C_{10}H_{16}N_2O_4 \cdot 2 HCl \cdot H_2O$	calc.:	37,63;	6,31;	22,22.

Per essiccamento su KOH e su gel di silice a pressione ridotta, si ottiene il prodotto anidro, con punto di decomposizione invariato. Analisi:

	trov. %:	Cl 23,62;
per $C_{10}H_{16}N_2O_4 \cdot 2 HCl$	calc.:	23,55.

Dalle a.m. di cristallizzazione, per concentrazione a pressione ridotta, si sono ottenute soltanto ulteriori frazioni di prodotto che, dal punto di decomposizione e dallo spettro I.R., sono state riconosciute identiche al prodotto di prima precipitazione.

Grammi 1,87 di bicloridrato dell'acido decaidro-chinossalin-2, 3-dicarbossilico sciolti in 10 cm³ di acqua, vengono trattati sotto agitazione con la quantità stechiometrica di NaHCO₃ (g 1,00). Si forma un precipitato bianco che, dopo filtrazione ed essiccamento, pesa g 0,87 e si decompone a 209°-211°. Diluendo le a.m. con due volumi di alcool etilico si ottiene una seconda porzione che pesa g 0,45 e si decompone a 209-210°. I due prodotti riuniti (g 1,32) sciolti a caldo in 43 cm³ di acqua, vengono filtrati e la soluzione viene diluita con 22 cm³ di alcool etilico 95°. Per raffreddamento si separano g 0,86 di acido decaidrochinossalin-2, 3-dicarbossilico in cristalli bianchi, il cui grado di idratazione varia in funzione del grado di umidità dell'ambiente, mentre il suo punto di decomposizione resta praticamente costante a 213°. L'analisi elementare eseguita su un campione essiccato all'aria ha dato valori intermedi tra quelli calcolati per il prodotto cristallizzato con 1 molecola e 1,5 molecole di acqua, mentre le analisi eseguite su un medesimo campione lasciato per tempi variabili su P₂O₅ sotto vuoto (da 1 a 15 giorni) hanno dato valori corrispondenti a un contenuto in acqua sempre più decrescente. L'azione disidratante però si arresta quando il valore corrisponde a 0,75 moli di acqua. Analisi:

	trov. %:	C 49,69;	H 7,15;	N 11,40;
per $C_{10}H_{16}N_2O_4 \cdot 0,75 H_2O$	calc.:	49,68;	7,29;	11,59.

Non mi è riuscito di preparare l'acido anidro nemmeno per riscaldamento del prodotto a 140° per quattro ore a 0,5 mm di Hg (l'analisi in questo caso corrisponde a quella del prodotto con 0,5 moli di acqua). Il riscaldamento a questa temperatura, non può essere prolungato oltre il tempo indicato, perché si nota un ingiallimento del colore e il prodotto si altera.

c) *Riduzione dell'acido 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalin-2, 3-dicarbossilico in HCl 1 N.*

A g 4,4 (0,02 mol) di acido 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalin-2, 3-dicarbossilico in 100 cm³ di HCl 1 N si aggiungono 0,85 g di carbone palladiato al 10 % e la sospensione viene ridotta a t. e p. ambiente. La reazione si arresta dopo circa 40 ore quando sono stati assorbiti 1480 cm³ di gas, corrispondenti a 3 molecole di idrogeno per mole di acido. Per evaporazione a 50° a pressione ridotta della soluzione incolore, filtrata dal catalizzatore, si ottengono g 5,65 di un prodotto bianco leggermente igroscopico che si decompone a 231–232°. Per cristallizzazione, come già riportato, si ottiene un prodotto che si decompone a 233°. Dal confronto dei punti di decomposizione e degli spettri I.R. del prodotto grezzo e del cristallizzato con quelli dell'acido puro preparato col metodo precedente, il prodotto viene riconosciuto identico al bicloridrato dell'acido decaidro-chinossalin-2, 3-dicarbossilico.

ACIDO DECAIDRO-CHINOSSALIN-2-CARBOSSILICO.

a) *Riduzione dell'acido chinossalin-2-carbossilico in HCl 1 N.*

In una bevuta da 1000 cm³ vengono posti g 3,48 (0,02 mol) di acido chinossalin-2-carbossilico, 200 cm³ di HCl 1 N, g 0,7 di carbone palladiato al 10 % e la sospensione viene ridotta a t. e p. ambiente sotto energica agitazione.

Si nota la formazione di forme di parziale riduzione colorate in verde-bruno e in azzurro, che escono di fase e rendono pastosa la massa, e la formazione di una abbondante schiuma. La reazione si arresta dopo circa 20 ore quando sono stati assorbiti 270 cm³ di gas che ridotti a c. n. corrispondono ad un assorbimento di 1 atomo di idrogeno per mole di acido. La reazione non procede oltre nemmeno lasciando ulteriormente sotto idrogenazione per altre 48 ore.

b) *Riduzione dell'acido 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalin-2-carbossilico in HCl 1 N.*

A g 3,56 (0,02 mol) di acido 1, 2, 3, 4-tetraidrochinossalin-2-carbossilico in 200 cm³ di HCl 1 N, si aggiungono g 0,7 di carbone palladiato al 10 % e la sospensione viene idrogenata a t. e p. ambiente. La riduzione si arresta dopo 70 ore, quando sono stati assorbiti 1560 cm³ di gas, corrispondenti a 3 molecole di idrogeno per mole di acido. Dalla soluzione, filtrata dal catalizzatore, per evaporazione a 50° a pressione ridotta si ottengono 3,9 g di una sostanza cristallina bianca che si decompone a 246°–248°.

Per precipitazione con HCl gassoso, dalla soluzione del prodotto in acqua (13 cm³), si ottengono 3,65 g di bicloridrato dell'acido decaidro-chinossalin-2-carbossilico puro sotto forma di cristalli incolori che si decompongono a 250°. Analisi:

	trov. %:	C 41,91;	H 7,16;	Cl 27,50;
per C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ · 2 HCl	calc. :	42,03;	7,05;	27,58.

Grammi 3,65 di bicloridrato dell'acido decaidro-chinossalin-2-carbossilico sciolti in 5 cm³ di acqua, vengono trattati con la quantità stechiometrica di Na₂CO₃ (g 1,5). Dalla soluzione raffreddata, dopo riposo si separano g 1,65 di acido decaidro-chinossalin-2-carbossilico sotto forma di cristalli bianchi che si decompongono a 245-248°. Per cristallizzazione da alcool etilico 95° l'acido si ottiene puro solvatato con 1 molecola di acqua a punto di decomposizione 249°. Analisi:

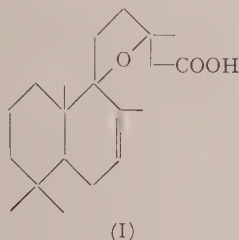
	trov. %:	C 53,18;	H 8,70;	N 13,90;
per C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ ·H ₂ O	calc.	: 53,44;	8,97;	13,85.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. F. BETTINETTI, « Ann. Chimica », 51, 920 (1961).
- [2] S. MAFFEI e S. PIETRA, « Gazz. chim. ital. », 88, 556 (1958).
- [3] « Ber. », 17, 320 (1884).
- [4] « Ann. Chimica », 45, 1244 (1955).

Chimica organica. — *Su due nuovi acidi diterpenici isolati dalla resina di Grindelia robusta.* Nota di LORENZO MANGONI e MARGHERITA BELARDINI, presentata (*) dal Corrisp. L. PANIZZI.

È stato riportato di recente [1] che il componente principale della resina di *Grindelia robusta* (1) è un acido diterpenico, l'acido grindelico (I).



Riferiamo ora brevemente sulla struttura di due nuovi acidi (isolati come esteri metilici), presenti in minore quantità nella stessa resina. Dalla miscela di esteri ottenuta per metilazione con diazometano degli acidi grezzi, abbiamo per ora isolato altri due esteri cristallini mediante cromatografia su colonna di silice. Il primo a p. f. 73-74, 5°, $[\alpha]_D = -94$, 6° ha la composizione $C_{21}H_{32}O_4$ (II) ed il secondo a p. f. 59-60°, $[\alpha]_D = -82$, 1° ha la composizione $C_{21}H_{34}O_4$ (III).

Al composto p. f. 73-74, 5° abbiamo potuto attribuire la struttura di estere metilico dell'acido 6-oxo-grindelico (II) in base alle considerazioni seguenti:

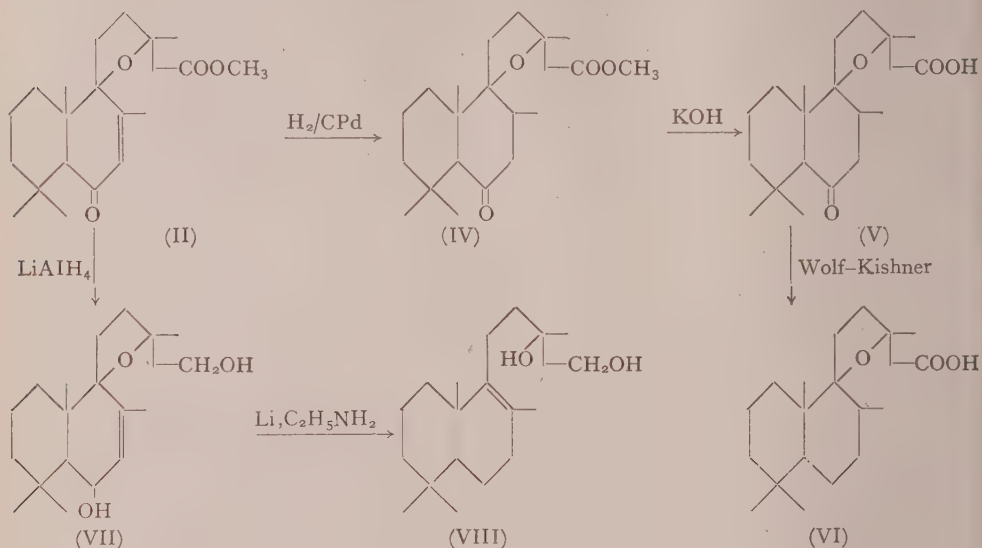
Il suo spettro IR non mostra alcuna banda nella zona dell'ossidrile; sono invece presenti, fra le altre, bande a 1740 cm^{-1} (C=O estere), a 1690 cm^{-1} (C=O chetone con.) con un flesso a 1640 cm^{-1} (C=C con.), e a 1095 cm^{-1} (etere ciclico). L'aggruppamento di chetone $\alpha\beta$ -insaturo, la cui presenza è confermata dallo spettro UV ($\lambda_{\max} 232\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,06$) è però estremamente inerte, non fornendo alcun derivato caratteristico dei composti carbonilici.

Per riduzione catalitica l'estere (II) fornisce un diidroderivato $C_{21}H_{34}O_4$ (IV) oleoso [IR: bande a 1745 cm^{-1} (C=O estere) e a 1710 cm^{-1} (C=O chetone sat.)], da cui per saponificazione con alcali si ottiene il corrispondente acido $C_{20}H_{32}O_4$ (V) p. f. 140-142°, $[\alpha]_D = \pm 0$, 0°. Questo, sottoposto in condizioni molto drastiche ad una riduzione secondo Wolf-Kishner, dà luogo alla formazione del già noto acido diidrogrindelico (VI), caratterizzato sotto forma di estere metilico. La posizione del gruppo chetonico $\alpha\beta$ -insaturo, la cui determinazione avrebbe portato alla completa delucidazione della struttura di (II), è stata stabilita nel modo seguente. La riduzione di (II) con $LiAlH_4$ conduce al diolo (VII)

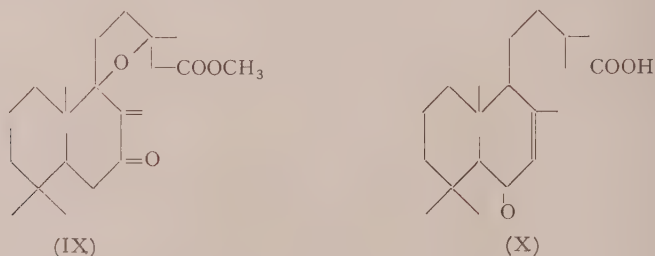
(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) Il grindelato di metile, insieme al 20-ossigrindelato di metile è stato ultimamente isolato [anche dalla *Grindelia squarrosa* (T. BRUNN, comunicazione privata). Ciò ci induce a riferire qui che lo stesso ossistere, già noto per essere stato in precedenza preparato nel corso delle indagini sulla struttura del grindelato di metile [1], è stato pure da noi isolato dalla resina di *Grindelia robusta*.

p. f. 162-163, 5°, $[\alpha]_D = -177^\circ$, che per riduzione con litio ed etilammina viene trasformato nel già noto [1] 13, 15-diossi-labd-8-ene (VIII), in seguito all'eliminazione dell'ossidrilie allilico e all'apertura dell'ossido.



L'apertura dell'etere ciclico in tali condizioni mostra che il doppio legame di (VII) deve essere in posizione allilica anche rispetto all'ossigeno etereo [2]. Le uniche strutture dell'estere p. f. 73-74, 5° compatibili con tale esigenza sono pertanto la (II) e la (IX)



Soltanto la prima di queste però si accorda con la estrema inerzia del gruppo carbonilico⁽²⁾ e con i dati spettrofotometrici osservati per la nostra sostanza e per i suoi prodotti di trasformazione.

Lo spettro IR di (II) mostra infatti l'andamento caratteristico per un chetone coniugato di tipo transoide (in (IX) si avrebbe invece una struttura cisoidale)⁽³⁾. Inoltre gli spettri IR di (II) e di (VII) non mostrano affatto le bande carat-

(2) Analogamente T. G. HALSALL e M. MOYLE, « J. Chem. Soc. », 1324 (1960) trovano che l'acido 6-ossocativico (X) non fornisce alcun derivato del carbonile.

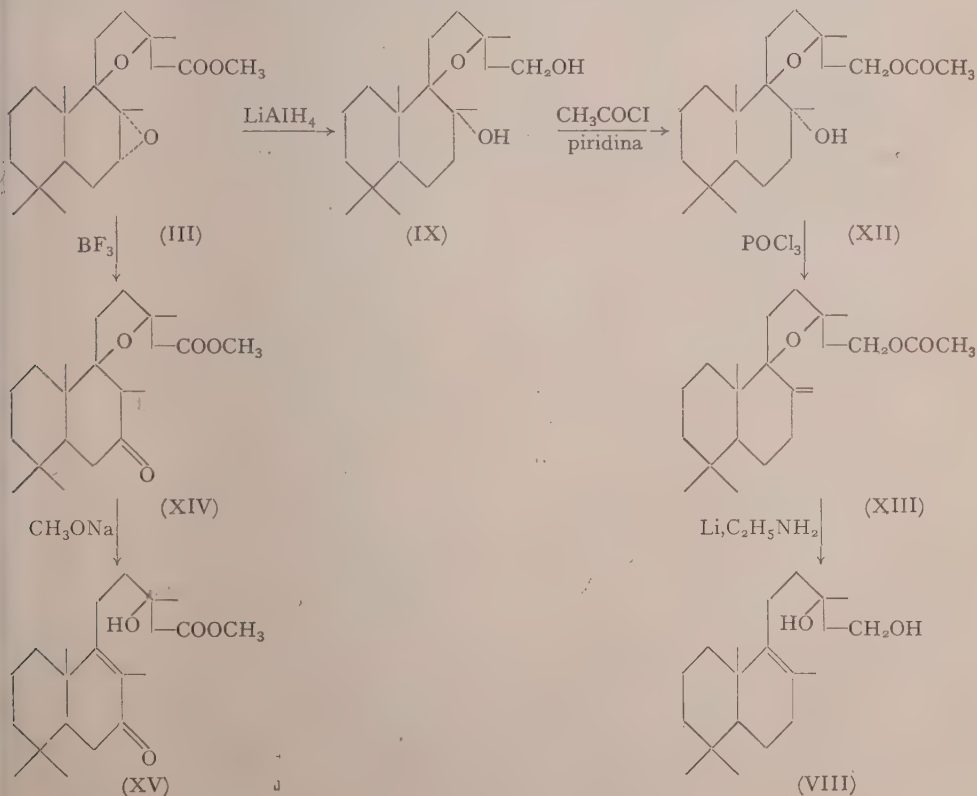
(3) È noto [vedi ad esempio R. MECKE e K. NOAK, « Spectrochim. Acta », 12, 391 (1958)] che i chetoni coniugati di tipo cisoidale mostrano, nell'IR la banda del C=O e del C=C di intensità pressoché uguale, il che non avviene invece per quelli di tipo transoide.

teristiche del gruppo $\text{>C} = \text{CH}_2$. La curva di dispersione rotatoria dell'acido corrispondente a (II), infine, mostra un effetto Cotton multiplo positivo con un andamento simile a quello riportato di recente per l'acido 6-oxo cativico (X) [3].

All'estere p. f. $59-60^\circ$ abbiamo potuto attribuire la struttura (III) di estere metilico dell'acido 7,8-ossido-diidrogrindelico. Il suo spettro IR mostra infatti l'assenza di bande nella zona dell'ossidrilico e la presenza di una sola banda nella zona del carbonile a 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ estere) e di una banda a 1100 cm^{-1} (etere ciclico).

La riduzione di (III) con LiAlH_4 conduce al diolo $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (XI) p. f. $139,5-140^\circ$, $[\alpha]_D = +3,3^\circ$ [IR bande a 3500 cm^{-1} (OH) e a 1110 cm^{-1} (etere ciclico)]. Poiché in (III) non sono presenti gruppi aldeidici o chetonici il secondo ossidrilico di (XI) deve aver tratto origine dalla apertura di un ponte etereo (molto probabilmente a 3 termini per la sua riducibilità con idruro). Il diolo (XI) fornisce con cloruro di acetile e piridina il monoacetilidriverivato (XII), che viene recuperato inalterato da un tentativo di ossidazione cromica: l'ossidrilico non acetilabile è pertanto terziario. Il trattamento di (XII) con POCl_3 in piridina fornisce l'olefina $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (XIII) liquida (IR bande del $\text{>C} = \text{CH}_2$ a 1645 cm^{-1} e 895 cm^{-1}).

La riduzione di (XIII) con litio ed etilammina porta, con contemporanea amminolisi del gruppo acetato al noto 13, 15-diossi-labd-8-ene (VIII) [2].



Fissato così uno dei punti di attacco dell'eossido, il problema di stabilire la posizione dell'altro è stato risolto nel modo seguente.

L'azione del trifluoruro di boro-eterato in benzolo anidro su (III) provoca l'isomerizzazione a chetone saturo (XIV) p. f. 84-85°, $[\alpha]_D = -37,8^\circ$ [IR bande a 1740 cm^{-1} (C=O estere), 1715 cm^{-1} (C=O chetone) e a 1090 cm^{-1} (etere ciclico)].

La posizione del carbonile, e quindi del secondo punto di attacco dell'eossido, risulta dalla reazione di retroaddizione che, in presenza di metilato, porta da (XIV) all'ossi-chetone $\alpha\beta$ -insaturo (XV) p. f. 78-79°, $[\alpha]_D = +70,8^\circ$, λ_{max} 249 m μ ($\log \epsilon = 4,14$) [IR bande a 3470 cm^{-1} (OH), a 1745 cm^{-1} (C=O estere) a 1667 cm^{-1} (C=O chetone con.), a 1610 cm^{-1} (C=C con.)].

L'assegnazione della configurazione α all'ossido in 7-8, infine, discende dalla considerazione che questo deve avere la stessa configurazione dell'ossidrile in 8, che trae origine dalla riduzione di (III) con LiAlH_4 .

D'altra parte, l'ottenimento dell'olefina esociclica (XIII), come unico prodotto della disidratazione di (XII), indica chiaramente la conformazione equatoriale dell'ossidrile terziario, che risulta pertanto α -orientato [4].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. PANIZZI, L. MANGONI e M. BELARDINI, «Tetrahedron Letters», 376 (1961).
- [2] A. S. HELLSWORTH et al., «J. Chem. Soc.», 1969 (1957).
- [3] T. G. HALSALL e M. MOYLE, «J. Chem. Soc.», 1324 (1960).
- [4] D. H. R. BARTON e G. A. MORRISON, «Fort. Chem. Org. Nat.», 19, 199 (1961).

Geologia. — *Condizioni tettoniche del Complesso Subbrianzonese nella regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebernardo e Sambuco* (*). Nota di FRANCESCO CARRARO, presentata (**) dal Socio GB. DAL PIAZ.

INTRODUZIONE. — Il presente lavoro si riallaccia alla Nota già uscita in questo periodico [1], nella quale venne trattata in generale la geologia della regione compresa fra Pontebernardo e Sambuco (1); in essa la tettonica dei Complessi Subbrianzonese e Brianzonese, oggetto appunto, la prima, del presente lavoro, e la seconda di una Nota di prossima pubblicazione, fu appena accennata.

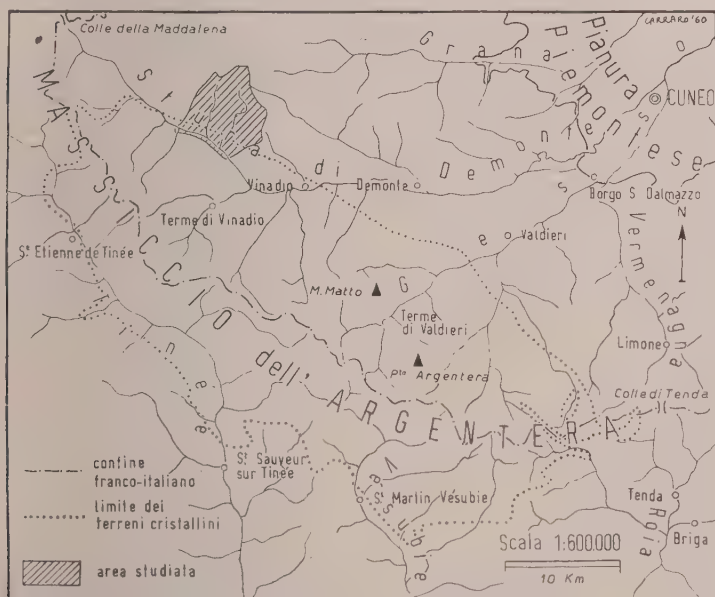


Fig. 1.

Riprendendo le linee generali della geologia della regione, ricorderò che in essa compaiono, dall'interno verso l'esterno, le seguenti unità:

4. Complesso Brianzonese;
3. Complesso Subbrianzonese;

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia dell'Università di Torino e compreso nel programma del Gruppo di Ricerche Geologico-Petrografiche sulle Alpi del C.N.R.

(**) Nella seduta dell'11 novembre 1961.

(1) Questa regione è compresa nel foglio Dronero-Argentera (F° 78-79) della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000 e nelle tavolette topografiche III SW (Bersezio) e III SE (M. Nebiùs).

2. Complesso Sedimentario Autoctono;
1. Massiccio Cristallino dell'Argentera ⁽²⁾.

Il *Massiccio Cristallino dell'Argentera* costituì l'ostacolo contro il quale andarono ad urtare i terreni sedimentari dei complessi più interni in seguito all'orogenesi alpina. Quali effetti della spinta subita, troviamo, nelle migmatiti dell'Argentera, alcune notevoli linee di milonisi o lame di materiali pizzicati entro ad esse [3; 8].

I terreni del *Complesso Sedimentario Autoctono*, il più esterno, sovrascossero sul Cristallino lungo un piano di distacco costituito dalle carniolate del Trias medio e, in corrispondenza alla regione studiata, in relazione probabilmente ad un abbassamento del punto di applicazione delle forze orogenetiche, si piegarono, come ho già avuto modo di accennare [1], ad anticlinale retroflessa e localmente sradicata (tav. II).

Circa le strutture tettoniche dei Complessi Subbrianzone e Brianzone, non esiste per il settore italiano un'opera organica, ma solo accenni, in opere di carattere più generale. Ricorderò tra questi: due profili a piccolissima scala contenuti nella monografia di D. Schneegans sulla *Nappe de l'Ubaye-Embrunais* [9, p. 238], difficilmente localizzabili; locali riferimenti contenuti in alcune note di S. Franchi [6]; ed i numerosi accenni fatti da M. Gidon nella sua *thèse* inedita sul Complesso Brianzone [7].

Devo a questo punto ricordare B. Franceschetti che si è particolarmente occupato della tettonica dei due complessi [4; 5], in un'area direttamente confinante ad Ovest con quella da me studiata; egli ha strettamente collaborato con me e mi ha indirizzato nell'impostazione dello studio.

COMPLESSO SUBBRIANZONESE. - Il limite esterno di questo complesso è facilmente individuabile essendo definito dalla sovrapposizione alla formazione oligocenica delle arenarie di Annot, dovunque rappresentanti la sommità della serie autoctona, di una serie stratigrafica molto diversa, dislocata da una tettonica di stile pure diverso. I termini del Subbrianzone che vengono a contatto con le arenarie di Annot sono: i « *marbres en plaquettes* » cretacei al Colle Vallonetto e nei due versanti della Valle Bandia; le carniolate del Trias medio al Colle Piconiera, nella regione di Chiappa e al Colle Serour (tav. II).

Molto più discusso è invece il limite esterno, dove l'identità di facies dei termini (carniolate e gessi) rappresentanti il Trias medio nei due complessi limitrofi, fa sì che questo sia materialmente indeterminabile. S. Franchi non

(2) Penso sia opportuno a questo punto far notare come i limiti fra Complesso Sedimentario Autoctono, Complesso Subbrianzone e Complesso Brianzone, abbiano un significato essenzialmente tettonico, perché è evidentemente assurdo pensare che le superfici di dislocazione delle tre serie eteropiche corrispondano esattamente ai limiti di separazione fra i tre bacini originari, pur avendo questi ultimi certamente influito sulla loro ubicazione.

attribuì alcuna funzione tettonica all'allineamento di gessi che taglia trasversalmente tutta la regione, dal Colle Margherina al Colle Valcavera (tav. I). D. Schneegans nella sua monografia [9] parla, a proposito del Complesso Subbrianzone, di una « zona di radici apparenti delle falde superiori dell'Ubaye-Embrunais », ma il limite fra queste ed il Complesso Brianzone non si può localizzare nei due profili, topograficamente molto imprecisi, ricostruiti da questo autore [9, p. 238]. Quanto a M. Gidon [7], egli stesso dichiara che i riferimenti da lui fatti nella sua *thèse* alla regione posta ad Est della linea dei Colli di Salsas Blancias, Margherina e Cologna, sono affatto marginali ed hanno un carattere provvisorio. Questo Autore, comunque, in due panorami [7, tavv. 87 e 88] e nel commento ad essi fatto nel testo [7, p. 126], sposta di parecchio verso sud, rispetto a quanto da me riscontrato, il limite del Complesso Brianzone attribuendo a questo strutture sicuramente subbrianzoni, come avrò modo di dire. Per quanto riguarda il tratto compreso nella Valle Chiaffrea, penso che l'errata interpretazione tettonica fattane da M. Gidon, si debba spiegare col fatto che egli non ha notato un'importante linea di disturbo trasversale; quest'ultima è ben individuabile, come ho già anticipato [1], nell'allineamento di gessi che va dal Colle del Mulo, attraverso la Testa di Bandia, all'affioramento isolato della Valle Chiaffrea (tav. III, fig. 2), si riflette in fenomeni locali quali la faglia della Cima Piconiera, ed ha provocato uno spostamento verso nord della zolla orientale, come dimostra la dislocazione subita dall'Elemento M. Bodoira-M. Ruisass (tav. I). I gessi del Colle Valcavera rappresentano quindi la prosecuzione della Fascia Gessosa Subbrianzone-Brianzone [1], diapiri messi in posto lungo una linea di caccatrice tettonica, e non sono in posizione stratigrafica normale, al nucleo di una sinclinale, come vorrebbe M. Gidon.

Diversità di stile tettonico, la prevalenza in determinate strutture di alcuni termini stratigrafici, l'esistenza di linee di disturbo longitudinali secondarie ed altri elementi locali, mi hanno portato ad individuare entro il Complesso Subbrianzone una serie di elementi che, dall'alto al basso, sono:

3. Elemento M. Bodoira-M. Ruisass;
2. Elemento Cima Piconiera;
1. Elemento Rocce Forni-M. Salè-M. Omo.

1. *Elemento Rocce Forni-M. Salè-M. Omo.* — Lo stile di questo elemento, che assume un notevole sviluppo sia nell'area studiata che ad Est di essa [2], è quello di pieghe sinclinali ed anticlinali di tipo simmetrico (tav. II). Tipica a questo riguardo è la sinclinale che costituisce il torrione centrale del M. Salè e che continua a formare la parete basale delle Rocce Forni, sinclinale alla formazione della quale deve aver molto contribuito, con un fenomeno di tettonica selettiva, la presenza della scogliera di calcari dolomitici compatti in eteropia di facies con i calcari neri stratificati del Giurese medio. L'asse di questa piega è all'incirca diretto N 80° W-S 80° E ed immerge di una decina di gradi verso S 80° E mentre l'inclinazione del piano assiale è molto

variabile e va da 70° verso $N10^\circ E$ nel tratto più occidentale (Rocce Forni), alla verticale in corrispondenza alla cima del M. Salè, fino a 30° verso $S10^\circ E$ nelle falde più orientali del M. Salè (tav. II).

La struttura non è però semplice; i fianchi della sinclinale presentano laminazioni frequenti, che portano localmente alla sparizione di alcuni termini. Ad esempio i calcari selciferi del Sinemuriano sono presenti nel fianco settentrionale mentre mancano nel meridionale; l'inverso succede per le brecce liassiche. Questo nel M. Salè; nelle Rocce Forni si ha invece il fenomeno contrario.

Già D. Schneegans ha messo in rilievo questa struttura sinclinale nei suoi profili, nei quali il fianco meridionale della piega, nella regione più orientale accenna ad un'inflessione ad anticlinale; il motivo anticlinale esiste effettivamente e si sviluppa, a partire dal Colle Serour verso est, nella zona rilevata da L. Ezechieli [2] ove ha al nucleo, almeno fino alla profondità direttamente osservabile, le brecce liassiche. Anche dalla carta geologica di S. Franchi [10] sembra di poter dedurre una simile struttura, pur essendo diverse le età attribuite da questo autore ai suddetti termini della serie stratigrafica.

Il M. Omo presenta invece una struttura di anticlinale molto simmetrica, con largo raggio di curvatura, che va chiudendosi verso ovest. La direzione assiale è circa $N 70^\circ W - S 70^\circ E$, il piano assiale è subverticale e l'asse suborizzontale. Il nucleo della piega è costituito, fino alla profondità osservabile, da brecce mono e poligeniche del Trias medio, che sono ancora sormontate in alcuni punti (Passo d'Eguiette, Colle Salè) dalle carnirole superiori del Trias medio ⁽³⁾. Questa struttura è ricoperta localmente da placche di *Flysch* paleogenico, in parte già segnalate da S. Franchi [10], che si possono osservare soprattutto nei versanti settentrionale ed occidentale del M. Omo ed alla base delle Rocce Serour.

Su questa struttura poggia l'anticlinale inversa (falsa sinclinale) del M. Ruisass (cfr. più avanti), che nella parte più orientale è stata in gran parte smantellata dall'erosione; se ne conservano dei lembi nel versante occidentale del M. Omo, l'ultimo dei quali poco ad Est della cima (tav. II). Tutti questi lembi si vedono chiaramente sovrastare tettonicamente le carnirole, soprattutto nei piccoli canali che scendono lungo il fianco settentrionale del M. Omo e nel versante meridionale del M. Ruisass.

Il piano di scorrimento si può osservare direttamente in un piccolo canalone, poche decine di metri a NW della cima di M. Omo, ed è diretto $N 20^\circ E - S 20^\circ W$ con un'inclinazione di circa 80° verso $N 70^\circ W$. Mancano completamente degli studi precedenti sulla struttura del M. Omo, se si fa eccezione per la carta geologica del Franchi [10], dalla quale, in questo caso, ben poco si può ricavare. L'interpretazione di questa complicata struttura, potrà essere

(3) Questi affioramenti non rappresentano la continuazione delle carnirole del Colle Valcavera e del Vallone dell'Arma.

ulteriormente chiarita ed eventualmente corretta solo con osservazioni estese al settore più orientale.

2. *Elemento Cima Piconiera*. — Questo elemento va considerato come una scaglia tettonica, di proporzioni relativamente modeste, presa in mezzo fra gli altri due elementi durante il ripiegamento del Complesso Subbrianzone. Essa ha grossolanamente la forma di una lente che si chiude verso Est, entro l'area rilevata (tav. III, fig. 2), e verso Ovest, invece, fuori di essa, al Colle della Montagnetta [5]; il suo stile è a scaglie listriche, alternatamente costituite da materiali competenti (calcarei e breccie) e plastici (« *marbres en plaquettes* », *Flysch*, carnioli), che si presentano localmente in alternanze molto fitte, con singole scaglie che raggiungono spessori dell'ordine del metro, come si osserva in corrispondenza al punto quotato 2559, dove su uno sviluppo di una decina di metri, si contano una dozzina di termini, in una successione stratigrafica affatto anomala, con interposti piani di milonisi e di faglia (tav. II).

Una dislocazione trasversale interessa, come ho già avuto modo di ricordare [1], questo elemento in corrispondenza alla Cima Piconiera; il piano di faglia è approssimativamente diretto N 15° E-S 15° W ed immerge verso N 75° W con una inclinazione di 80°; il rigetto orizzontale è di circa 30 m, con uno spostamento verso Nord del blocco orientale. Quest'ultimo carattere, come pure la evidente continuità sul terreno, porta a collegare la faglia della Piconiera con il disturbo trasversale Colle del Mulo-Valle Chiaffrea, del quale deve essere considerata la prosecuzione meridionale. Le strutture dei Complessi Subbrianzone e Brianzone furono condizionate dal Complesso Autoctono già dislocato ⁽⁴⁾, ed il disturbo trasversale va riguardato come un fenomeno tardivo, riferibile alla fase che provocò la retroflessione della scaglia del Becco Grande, la faglia della Piconiera, la serie di piccole faglie trasversali delle Rocce Forni e forse le fratture di tensione della Cima di Test.

Termine di separazione fra l'Elemento della Piconiera e quello sottostante del M. Omo, può essere considerata una scaglia di calcari giuresi (tav. III, fig. 2) oltre la quale, verso ESE, non si incontrano più nelle strutture intercalazioni di *Flysch* e di « *marbres en plaquettes* ».

3. *Elemento M. Bodoira-M. Ruisass*. — Un livello continuo di « *marbres en plaquettes* », accompagnato localmente da lame di carnioli (tav. III, fig. 1), rappresenta nella Valle Bandia il limite fra questo elemento e quello sottostante, della Cima Piconiera. Nella Valle Chiaffrea, invece, dove l'Elemento Cima Piconiera si chiude a cuneo (tav. II, fig. 2), il limite è dato solo da una

(4) L'antiorità della dislocazione del Complesso Autoctono rispetto a quelle dei Complessi Subbrianzone e Brianzone va intesa non tanto in senso temporale, quanto piuttosto nel senso che le spinte, in una massa plastica che urti contro un ostacolo, si trasmettono successivamente dal fronte d'urto alla massa retrostante.

lama abbastanza potente (Passo d'Egulette, dorsale Cima Piconiera-Testa di Bandia) di carniole del Trias medio.

Lo stile tettonico che caratterizza l'elemento in questione è quello a scaglie embricate, con locale conservazione di qualche cerniera. Le cerniere conservate sono generalmente anticlinali (tav. III, fig. 1), con banconi del Giurese superiore e del Giurese medio ai fianchi e calcari lastroidi più antichi al nucleo, come si può ben osservare nel versante orientale del M. Bodoira, poco sotto la cima (tav. II e tav. III, fig. 1). Il *Flysch* paleogenico separa, con funzione di lubrificante tettonico, le varie scaglie o rappresenta il nucleo delle rare cerniere sinclinali. Questo nel M. Bodoira, dove i piani di separazione fra le singole scaglie sono diretti approssimativamente N 50° W-S 50° E ed immergono verso N 40° E con un'inclinazione di 30°, e nel tratto centrale della dorsale Cima Piconiera-Testa di Bandia, che va considerato quale continuazione orientale dell'elemento.

Una delle cerniere anticlinali, in posizione rovesciata, va a costituire il M. Ruisass; il piano assiale è qui diretto N 40° W-S 40° E ed immerge verso N 50° E con un'inclinazione di circa 30°, mentre si ha una debole immersione assiale verso S 40° E. Verso SE questa struttura, che affiora con la sua parte più alta a causa della inclinazione assiale, mostra un accenno di ripiegamento a sinclinale rovesciata in corrispondenza al fianco meridionale, continuando, in un certo senso, lo stile a scaglie embricate dell'elemento. M. Gidon, parla invece, a proposito del M. Ruisass [7, p. 129], di un'anticlinale compresa fra due sinclinali, e lo attribuisce alla « *Nappe du Rocca Peroni* », riconoscibile in tutt'altra serie di affioramenti, cioè al Complesso Brianzonese; sia la serie stratigrafica, però, che la evidente continuità della struttura sul terreno, fatta astrazione per la dislocazione subita in relazione al disturbo trasversale, lo fanno chiaramente riferire al Complesso Subbrianzonese e in particolare all'Elemento M. Bodoira-M. Ruisass. Questa struttura tettonica, che è molto semplice riconoscere dalla cima del monte, è invece mascherata sui fianchi da fittissimi sistemi di fratturazione, regolarmente distribuiti, che simulano la stratificazione, e ciò spiega le interpretazioni errate che di essa diedero S. Franchi [10], D. Schneegans [9, p. 283] e M. Gidon [7, p. 129]. Come si è detto, parlando del M. Omo, l'anticlinale rovesciata del M. Ruisass poggia sulle carniole triassiche del M. Omo.

Non esisteva finora uno studio della struttura tettonica del M. Bodoira. L'interpretazione di essa che si può ricavare dalla carta geologica del Franchi [10] è piuttosto dubbia o senz'altro inesatta. Ho potuto riconoscere nei suoi dettagli questa struttura in collaborazione con B. Franceschetti che l'ha seguita verso ovest, nell'area da lui studiata e che ha potuto inoltre identificare e definire un quarto elemento, il più alto del Complesso Subbrianzonese, sovrapposto a quello del M. Bodoira-M. Ruisass: l'Elemento M. Giordano [4; 5].

Ricordo, infine, una linea di frattura ad andamento longitudinale di secondaria importanza, che interessa il regime dell'elemento nella sua parte più nord-occidentale, un centinaio di metri a Sud del Colle di Salsas Blan-

cias. Al fenomeno, certamente tardivo, può venir attribuita una natura gravitativa (scoscendimento ad uncino).

Da un punto di vista genetico, deve aver molto contribuito alla formazione dei tre elementi sovrapposti, nella dislocazione del Complesso Subbrianzonese, come ho già detto, l'eteropia di facies fra i termini calcareo-dolomitici e quelli calcarei del Giurese medio, la quale, quando la pila dei terreni subbrianzonesi fu pizzicata fra il Brianzonese a nord, e l'anticlinale dell'Autotono già formatasi a Sud, provocò un ripiegamento disarmonico con pieghe a largo raggio in corrispondenza ai termini più compatti (calcari dolomitici del Giurese medio e brecce compatte del Trias medio) e fitte pieghettature e compenetrazioni nei termini più plastici (calcari lastroidi, *Flysch*, « *marbres en plaquettes* », ecc.). Sull'Elemento Rocce Forni-M. Salè-M. Omo, che si chiudeva verso Ovest in corrispondenza al limite della eteropia di facies, scivolò e si modellò l'Elemento M. Bodoira-M. Ruisass, prendendo in mezzo, nel piano di distacco e di scorrimento, una scaglia tettonica ridotta quasi a truciolo: l'Elemento Cima Piconiera.

OPERE CITATE.

(Questo elenco bibliografico va integrato con quello pubblicato nella Nota precedente [1]).

- [1] CARRARO F., *Osservazioni sulla geologia della regione compresa fra Pontebernardo e Sambuco (fianco sinistro della Valle Stura di Demonte, Alpi Marittime)*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. 8^a, 30, 3, 373-381, 1 f., 4 tt. f. t. (1961).
- [2] EZECHIELI L., *Studio geologico del fianco sinistro della Valle Stura di Demonte nel tratto compreso fra Sambuco e Vinadio*, Tesi di Laurea in Scienze Geologiche, Università di Padova (manoscritto inedito) (1960).
- [3] FAURE-MURET A., *Etudes géologiques sur le Massif de l'Argentera-Mercantour et ses enveloppes sédimentaires*, « Mém. Carte Géol. France », 336 pp., 60 ff. n. t., 19 tt., 1 carta geologica alla scala 1 : 100.000 (1955).
- [4] FRANCESCHETTI B., *Osservazioni sulla tettonica della regione del M. Oserot (fianco sinistro della Valle Stura di Demonte fra Pontebernardo e Bersezio, Alpi Marittime)*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. 8^a, 26, 4, 533-541, 2 tt. f. t. (1959).
- [5] FRANCESCHETTI B., *Nuove osservazioni sulla geologia della regione montuosa posta a nord della Stura di Demonte fra Pietraporzio e Bersezio (Alpi Marittime)*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. 8^a, 29, 1-2, 87-94, 1 t. f. t. (1960).
- [6] FRANCHI S., *Relazione sui principali risultati del rilevamento geologico nelle Alpi Marittime eseguito nelle campagne 1891-92-93*, « Boll. R. Comit. Geol. It. », 25, 231-258 (1894).
- [7] GIDON M., *La zone briançonnaise en haute Ubaye, haute Maira et haute Stura*, Tesi, Università di Grenoble (manoscritto inedito) (1958).
- [8] MALARODA R., *Studi geologici sulla dorsale montuosa compresa fra le basse Valli della Stura di Demonte e del Gesso (Alpi Marittime)*, « Mém. Ist. Geol. Min. Univ. Padova », 20, 127 pp., 12 ff. n. t., 13 tt., 1 carta geologica alla scala 1 : 25.000 (1957).
- [9] SCHNEEGANS D., *La géologie des nappes de l'Ubaye-Embrunais entre la Durance et l'Ubaye*, « Mém. Carte Géol. France », 339 pp., 46 ff. n. t., 10 tt., 1 carta e profili alla scala 1 : 20.000 (1938).
- [10] *Carta Geologica d'Italia* alla scala 1 : 100.000. Foglio 78-79: *Dronero Argentera* (rilevamenti di S. FRANCHI). R. Ufficio Geologico (1930).

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE

TAVOLA I.

Carta tettonica della regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebernardo e Sambuco.

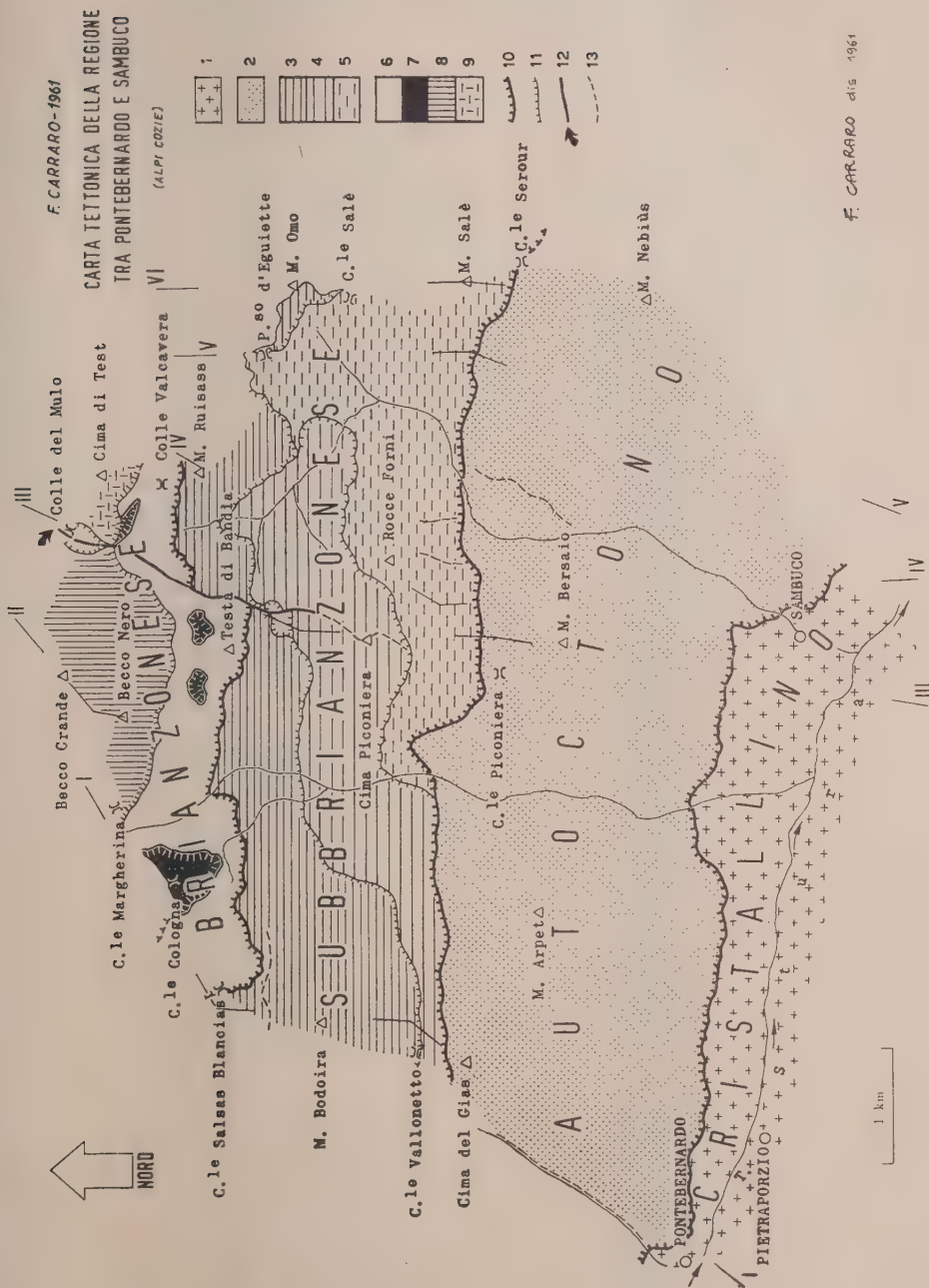
1. MASSICCIO CRISTALLINO. - 2. COMPLESSO SEDIMENTARIO AUTOCTONO. - 3-5. COMPLESSO SUBBRIANZONESE (3. *Elemento M. Bodoira-M. Ruisass*; 4. *Elemento Cima Piconiera*; 5. *Elemento Rocce Forni-M. Salè-M. Omo*). - 6-9. COMPLESSO BRIANZONESE (6. *Fascia Gessosa Subbrianzone-Brianzone*; 7. *Elemento Rocca Peroni*; 8. *Elemento Sautron*; 9. *Elemento Cima di Test*). - 10. Principali linee di scorrimento. - 11. Linee di scorrimento secondarie. - 12. Disturbo trasversale Colle del Mulo-Valle Chiaffrea. - 13. Linee di faglia.

TAVOLA II.

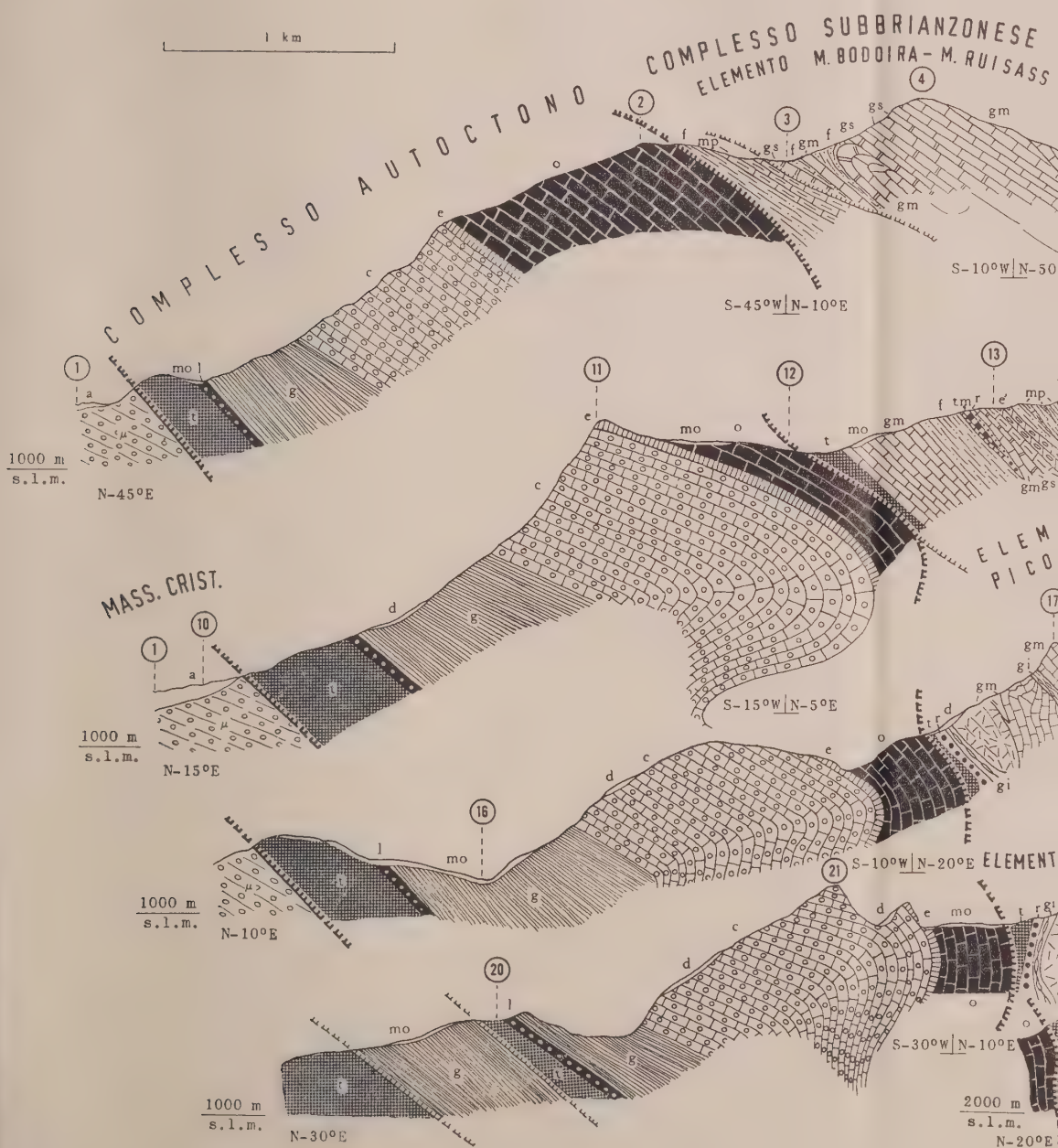
Profili trasversali seriatì della regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebernardo e Sambuco.

1. QUATERNARIO: alluvioni (1, a), detrito (1, d), morene (1, mo). - 2. MASSICCIO CRISTALLINO: gneiss biotitico-cloritici, embrechiti listate, anatessiti, graniti d'anatessi. - 3-8. COMPLESSO AUTOCTONO: *Paleogene*: ardesie, arenarie di Annot (3); calcari nummulitici (4); *Cretaceo*: calcari fogliettati grigio-argentei, calcareniti cristalline e dolomitizzate, calcari arenacei e selciferi, puddinghe a *Microcodium* (5); *Giurese medio-superiore*: calcari marnosi, ardesie calcaree nere ed argentei (6); *Giurese inferiore*: calcari bituminosi ad *Arnioceras* e *Gryphaea* (7); *Trias*: carnirole e calcari selciferi (8). - 9-17. COMPLESSO SUBBRIANZONESE: *Paleogene*: *Flysch* marnoso-arenaceo (9); calcari fogliettati argentei a Nummuliti, puddinghe (10); *Cretaceo*: « *marbres en plaquettes* » (11); *Giurese superiore*: calcari fini rosei e violacei (12); *Giurese medio*: calcari neri lastroidi ed in banchi (a sinistra) e loro facies eteropica, calcari dolomitici e dolomie bianche (a destra) (13); *Giurese inferiore*: brecce poligeniche, calcari selciferi (14); *Retico-Hettangiano*: calcari arenacei ad *A. contorta* Portl., calcareniti encrinetiche (15); *Trias medio-superiore*: brecce mono e poligeniche (16); carnirole (a destra) e loro facies eteropica, gessi (a sinistra) (17). - 18-24. COMPLESSO BRIANZONESE: *Trias medio-superiore*: brecce mono e poligeniche (18); carnirole (a destra) e loro facies eteropica, gessi (a sinistra) (19); *Anisico*: calcari cristallini in banchi (20); *Werfeniano*: quarziti arenacee bianche e verdastre (21, w), carnirole (21, w'); *Permiano superiore*: gneiss porfirritici (24), scisti sericitici (23), quarziti conglomeratiche (22); F. G.: Fascia Gessosa Subbrianzone-Brianzone.

1 T. Stura di Demonte; 2 Cima del Gias (m 2556); 3 Colle Vallonetto (m 2510); 4 M. Bodoira (m 2747); 5 Colle di Salsas Blancias (m 2515); 6 Colle Cologna (m 2394); 7 Colle Margherina (m 2420); 8 Becco Nero (m 2629); 9 Becco Grande (m 2766); 10 Sambuco (m 1184); 11 M. Bersaio (m 2352); 12 Colle Piconiera (m 2256); 13 Cima Piconiera (m 2565); 14 Testa di Bandia (m 2456); 15 Colle del Mulo (m 2527); 16 Vallone della Madonna; 17 Rocce Forni q. 2422; 18 M. Ruisass (m 2508); 19 Cima di Test (m 2621); 20 Colle Cialdoletta (m 1770); 21 La Cordiera; 22 Passo d'Eguiette (m 2443); 23 M. Salè (m 2630); 24 Colle Salè (m 2400); 25 M. Omo (m 2615).

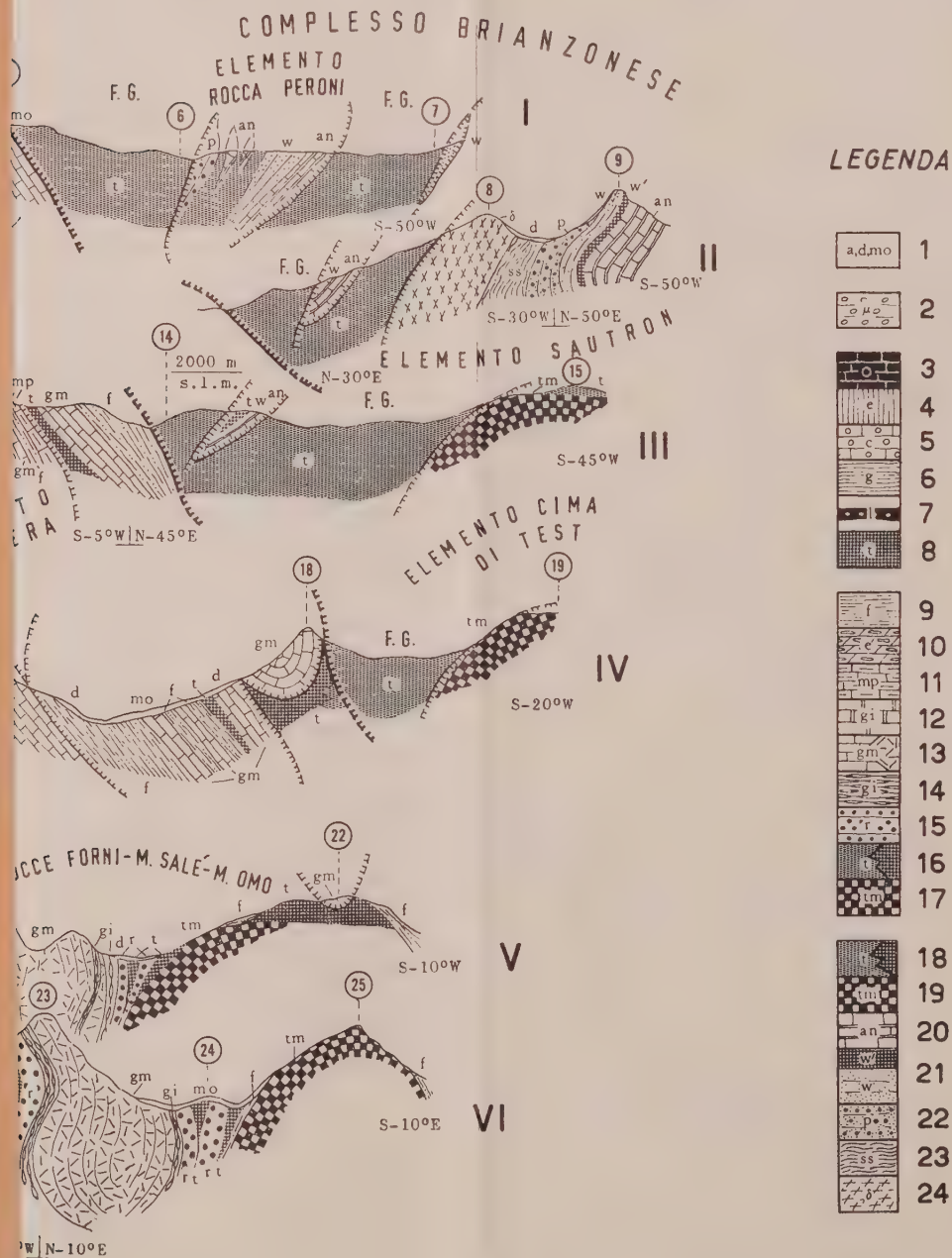


FRANCESCO CARRARO 1961 - PROFILI TRASVERSALI SERIATI DELLA REGIONE SULLA



NISTRA DELLA VAL STURA DI DEMONTE TRA PONTEBERNARDO E SAMBUCCO

(ALPI COZIE)



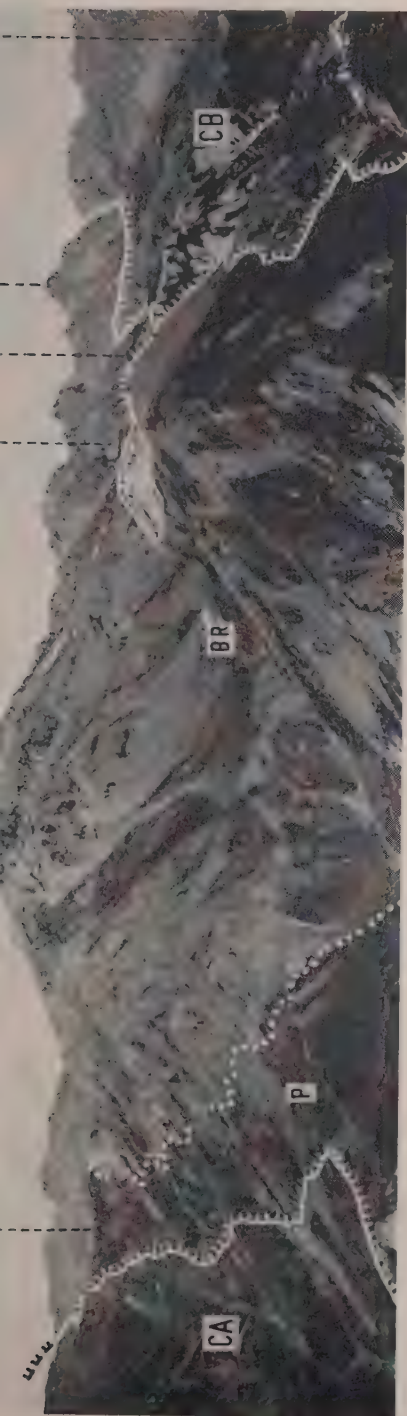


Fig. 1.

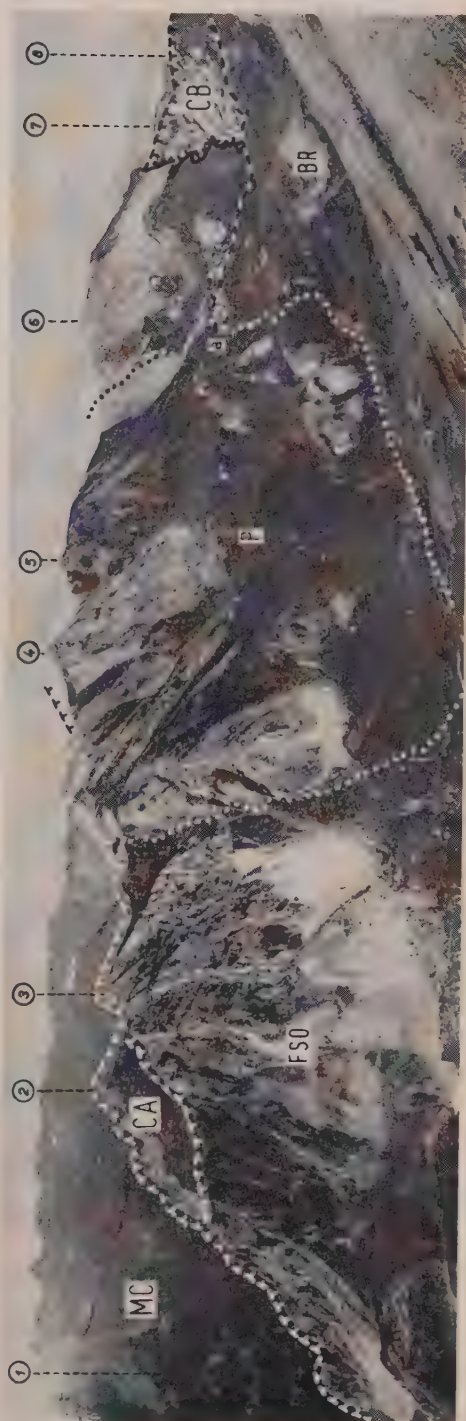


Fig. 2.



TAVOLA III.

Fig. 1. — Panoramica del fianco destro dell'alta Valle Bandia dalla Cima Piconiera. È visibile, subito sotto la cima del M. Bodoira (2), una delle cerniere anticlinali residue del motivo a scaglie embricate che forma l'Elemento M. Bodoira-M. Ruisass. Le linee dentate indicano le superfici di separazione fra i vari complessi, mentre la linea punteggiata rappresenta il limite fra l'estremo occidentale dell'Elemento Cima Piconiera, a sinistra, e l'Elemento M. Bodoira-M. Ruisass a destra. Confronta anche il profilo I della Tav. II.

CA: Complesso Autoctono, P: Elemento Cima Piconiera, BR: Elemento M. Bodoira-M. Ruisass, CB: Complesso Brianzone; 1 Colle Vallonetto (m 2510); 2 M. Bodoira (m 2747); 3 Colle di Salsas Blancias (m 2515); 4 Colle Cologna (m 2394); 5 M. Oronaye (m 3100); 6 Colle Margherina (m 2420).
(*fol. F. Carraro*).

Fig. 2. — La dorsale Cima Piconiera-Testa di Bandia vista dal M. Salè. È ben visibile, al centro della fotografia, la chiusura a cuneo verso Est dell'Elemento Cima Piconiera tra gli Elementi Rocce Forni-M. Salè-M. Omo, a sinistra, e M. Bodoira-M. Ruisass a destra. Le linee dentate indicano le superfici di separazione fra i vari complessi, quelle punteggiate i limiti degli elementi e la linea a tratti alterni bianchi e neri (a) segna l'estremo meridionale del disturbo trasversale Colle del Mulo-Valle Chiaffrea.

MC: Massiccio Cristallino, CA: Complesso Autoctono, FSO: Elemento Rocce Forni-M. Salè-M. Omo, P: Elemento Cima Piconiera, BR: Elemento M. Bodoira-M. Ruisass, CB: Complesso Brianzone, a: disturbo trasversale Colle del Mulo-Valle Chiaffrea; 1 Valle Stura di Demonte; 2 M. Bersaio (m 2352); 3 Rocce Forni (q. 2422); 4 Rocce Forni (q. 2559); 5 Cima Piconiera (m 2565); 6 M. Bodoira (m 2747); 7 Colle di Salsas Blancias (m 2515); 8 Testa di Bandia (m 2456).
(*fol. F. Carraro*).

Geologia. — *Caratteristiche tettoniche del Mesozoico affiorante tra Galàtone e Calimera (Lecce).* Nota di BRUNO MARTINIS, presentata (*) dal Corrisp. A. DESIO.

A sud di Lecce, quasi al centro della Penisola Salentina, affiorano alcuni estesi lembi cretacicci che costituiscono le *serre* presenti tra Galàtone e Calimera, a morfologia molto dolce e sopraelevate soltanto di qualche decina di metri sulla piana circostante. Le quote maggiori, infatti, si hanno in corrispondenza della *serra* di Specchia Murga, tra Corigliano d'Otranto e Soleto, dove si raggiungono m 108-109 s.l.m.

Questi lembi mesozoici, che formano l'oggetto della presente Nota, sono compresi nelle Tavole dell'I.G.M. « Vèrnole » (I NO), « Martano » (I SO) « Maglie » (II NO), « Neviano » (III NE), « Galatina » (IV SE), « S. Cesario di Lecce » (IV NE) del Foglio « Gallipoli » (n. 214).

Gli studi precedenti sulla tettonica della regione sono molto scarsi. La prima sezione geologica venne eseguita da De Franchis ⁽¹⁾ che interpretò la serie mesozoica affiorante tra Galatina e Soleto come una monoclinale regolare immersa a sud-ovest. Alcuni cenni generali vennero in seguito fatti da Sacco ⁽²⁾ che riconobbe nel Cretacico del Salento la presenza di fenomeni disgiuntivi e plicativi. Quest'ultimi furono segnalati nell'area in esame anche da De Giorgi ⁽³⁾ il quale, nel suo lavoro riassuntivo sulla geologia e idrografia della Provincia di Lecce, interpretò i rilievi di Galatina e di Corigliano d'Otranto come regolari anticlinali. Simile interpretazione, per quanto riguarda il lembo cretacico di Corigliano-Soleto, venne data recentemente da Cotecchia ⁽⁴⁾ in una sezione geologica dimostrativa passante all'altezza di S. Donato di Lecce.

Durante una campagna geologica, eseguita per conto dell'AGIP Mineraria ⁽⁵⁾ su tutta la Penisola Salentina, vennero esaminati con attenzione anche i rilievi mesozoici affioranti tra Galàtone e Calimera, con lo scopo soprattutto di metterne in evidenza le caratteristiche tettoniche. A ricognizioni generali, da me effettuate anche con elicottero, seguirono rilievi di dettaglio da parte dei dott. G. F. Gino e L. Sogaro.

(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) F. DE FRANCHIS, *Ricerche sui terreni del bacino di Galatina (Prov. di Terra d'Otranto)*, « Boll. Soc. Geol. Ital. », vol. XVI, fasc. 1, pp. 122-140, 1 tav., Roma 1897.

(2) F. SACCO, *La Puglia. Schema geologico*, « Boll. Soc. Geol. Ital. », vol. XXX, fasc. 3, pp. 529-638, 1 carta geol. al 500.000, Roma 1911.

(3) C. DE GIORGI, *Descrizione geologica e idrografica della provincia di Lecce*, vol. in-4° di 263 pp., 13 tav., Tip. Ed. Salentina, Lecce 1922.

(4) V. COTECCHIA, *Influenza dell'acqua marina sulle falde acquifere in zone costiere con particolare riferimento alla ricerca d'acqua sotterranea in Puglia*, « Geotecnica », anno II, n. 3, pp. 105-128, 12 fig., Milano 1955.

(5) Ringrazio sentitamente la Direzione dell'AGIP Mineraria per avere autorizzato la pubblicazione del presente lavoro.

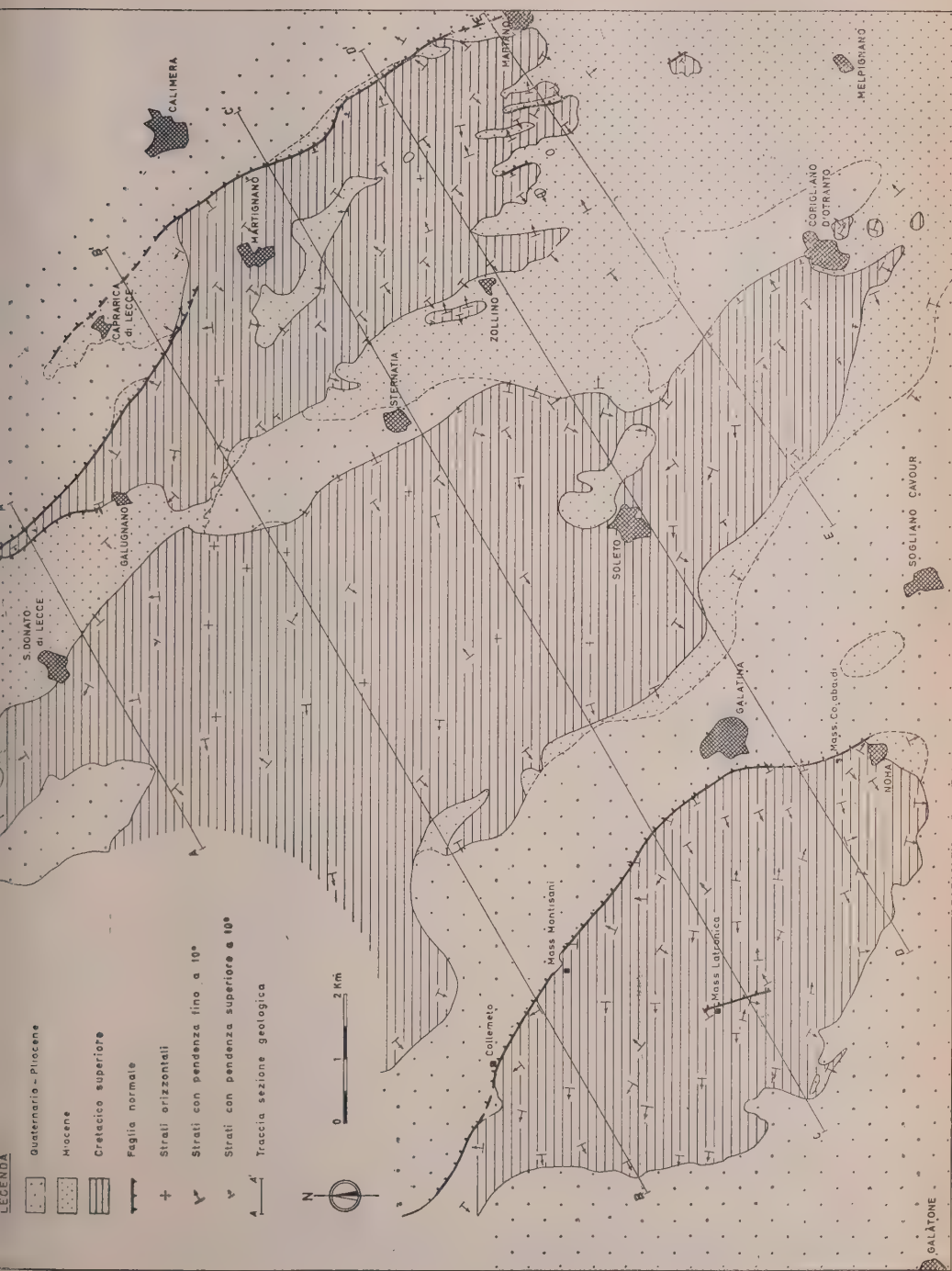


Fig. 1. - Carta geologica dell'area tra Galatone e Calimera (i dentini delle faglie indicano la zolla abbassata). Per questa carta sono stati utilizzati anche i rilievi di dettaglio eseguiti dai dott. G. F. Gino e L. Sogaro.

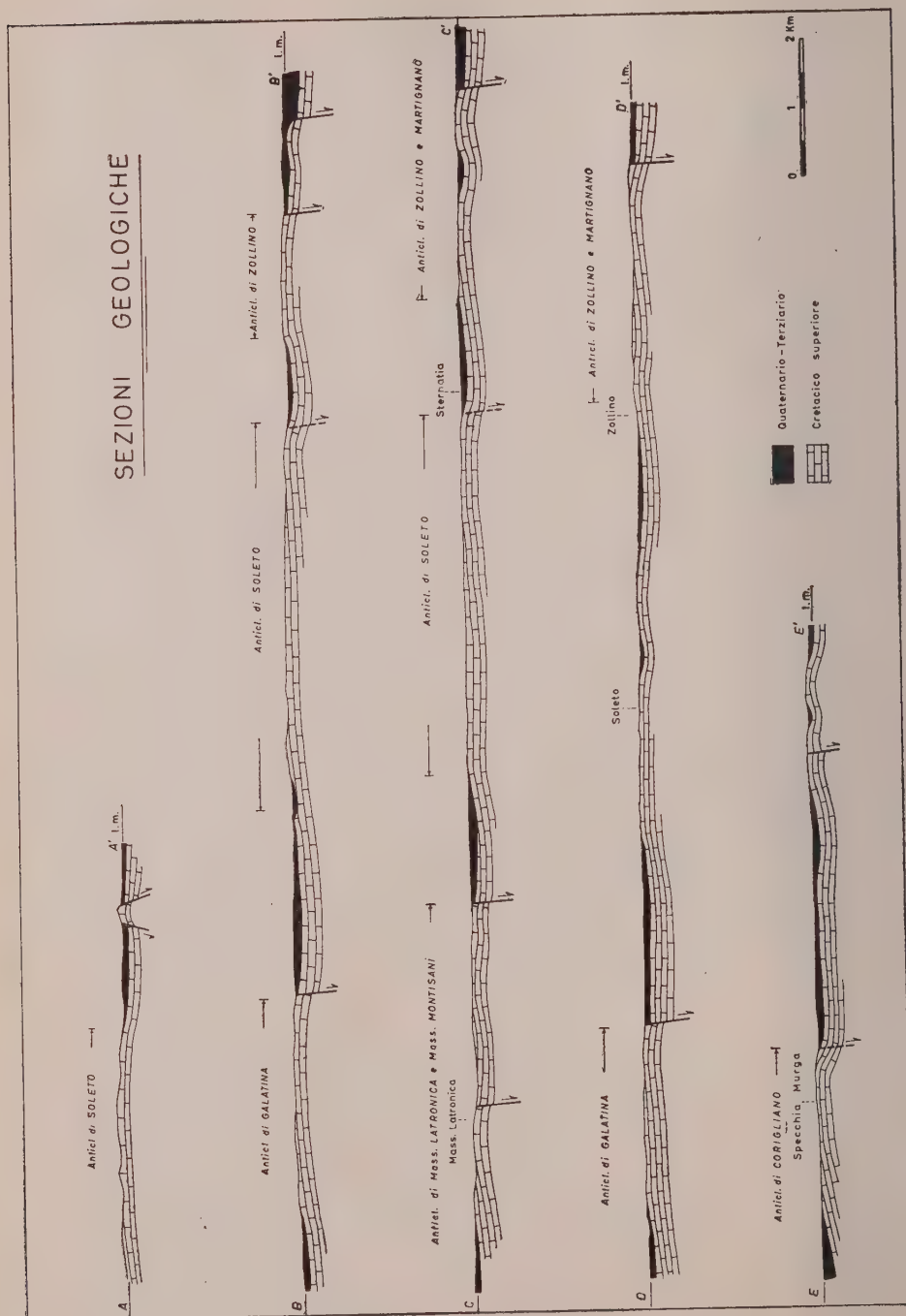


Fig. 2. - Sezioni geologiche attraverso i lembi mesozoici affioranti tra Galatone e Calimera.

I terreni affioranti nella regione vanno dal Cretacico al Quaternario. La ricostruzione di una serie stratigrafica completa riesce molto difficile causa la scarsa continuità degli affioramenti e la mancanza di incisioni con grande esposizione. Il Cretacico, calcareo e calcareo-dolomitico, potente 150-250 m, rappresenta in prevalenza il Cenomaniano; seguono sedimenti miocenici (*pietra leccese*) e plio-pleistocenici, per circa 100 m di potenza, che occupano le aree topograficamente più basse le quali, per la generale concordanza esistente tra morfologia e tettonica, corrispondono anche ad aree basse strutturalmente.

Passando all'esame delle caratteristiche tettoniche della regione, terrò distinti i singoli lembi cretacici affioranti, i quali si presentano come tre entità ben individuabili, che sono: il lembo di Galatina, il lembo di Corigliano-Soletto ed il lembo di Martano-Martignano.

Un'osservazione superficiale potrebbe portare ad interpretare questi lembi come tre singoli e semplici motivi strutturali, mentre invece in ciascuno di essi sono riconoscibili più elementi tettonici.

LEMBO DI GALATINA.

Questo lembo si estende ad occidente di Galatina con direzione NO-SE, per una lunghezza di oltre 8 km ed una larghezza massima di 4,5 km. Lungo quasi tutto il suo margine, i terreni cretacici s'immergono regolarmente sotto i depositi più recenti, in genere quaternari. Una scarpata limita spesso il fianco orientale; essa è interpretata come la conseguenza di una faglia, la quale però non altera, salvo qualche eccezione, le generali condizioni di giacitura degli strati. Questa regolare immersione degli strati ha fatto ritenere all'inizio che si trattasse di un'unica, ampia e dolce anticlinale fagliata verso est.

Le osservazioni di dettaglio, malgrado siano ostacolate dagli scarsi affioramenti della roccia in posto e dall'intensa copertura di vegetazione, hanno permesso di raccogliere elementi sufficienti per delimitare tre pieghe. Di queste, la più occidentale, denominata *anticlinale di Masseria Latronica*, è lunga circa 3 km; gli strati affiorano con pendenze variabili da 4° a 8°; i valori più alti si osservano in corrispondenza del fianco orientale, dove è presente anche una modesta faglia distensiva che abbassa i calcari verso est. L'asse della piega ha orientamento NNO-SSE con una leggera deviazione in corrispondenza del settore centrale della piega.

Una stretta sinclinale limita la struttura di Masseria Latronica da quella successiva, chiamata *anticlinale di Masseria Montisani*, la quale è nell'insieme più allungata e simmetrica. L'asse ha dapprima orientamento NNO-SSE, quindi devia verso occidente per assumere un netto orientamento NO-SE che mantiene fino all'altezza di Collemeto.

La terza piega, o *anticlinale di Galatina*, si sviluppa al margine orientale del lembo mesozoico per una lunghezza di circa 4 km. Il fianco est è interrotto

dalla faglia distensiva già ricordata, visibile in superficie talora per la fratturazione della roccia e le locali anomalie nella giacitura dei calcari, a ridosso della scarpata dove corre la faglia. L'asse dell'anticlinale di Galatina ha un andamento generale simile a quello della struttura di Masseria Latronica, salvo una più netta deviazione verso est all'estremo settentrionale.

LEMBO DI CORIGLIANO-SOLETO.

Questo lembo occupa il settore centrale dell'area in esame; i livelli cretaci s'immergono anche qui regolarmente ai margini del lembo sotto i depositi più recenti, la *pietra leccese* a sud e nord-est, il tufo calcareo quaternario altrove. Sono stati identificati due motivi strutturali, separati da una leggera sinclinale che, con orientamento ONO-ESE, si sviluppa ad oriente di Soletto ed è parzialmente riempita da sedimenti miocenici.

Il primo motivo, o *anticlinale di Corigliano*, si trova in corrispondenza del rilievo di Specchia Murga; esso è nettamente asimmetrico, con fianco sud-ovest più esteso ed a pendenze variabili da 4° a 8°. Il fianco opposto è breve, con pendenze comprese in genere tra 10° e 25°. L'asse della piega ha orientamento NO-SE; esso devia leggermente verso ovest nel tratto più settentrionale dove tende ad assumere una direzione ONO-ESE.

Il secondo motivo, o *anticlinale di Soletto*, è rappresentato da una piega sempre molto asimmetrica, lunga 5-6 km, con fianco sud-occidentale molto sviluppato, talora debolmente ondulato, dove i calcari mesozoici hanno pendenze medie di 4°-5°. Il fianco opposto è breve, ha pendenze dell'ordine di 6°-10° che arrivano anche a 20° come a sud di Sternatia. L'asse della struttura è quasi rettilineo ed ha orientamento NNO-SSE.

Il margine est del lembo di Corigliano-Soletto è marcato talora da una scarpata, particolarmente evidente nel tratto più meridionale, in corrispondenza del rilievo di Specchia Murga. Poiché nella regione, come ho già ricordato, si nota una marcata concordanza tra morfologia e tettonica, viene da supporre che lungo questa scarpata sia presente una faglia, similmente a quanto osservato al margine orientale del lembo di Galatina. Non avendo però rilevato sul terreno elementi positivi al riguardo, questa possibile faglia è stata tracciata sulle sezioni geologiche soltanto in forma ipotetica.

LEMBO DI MARTANO-MARTIGNANO.

Questo lembo è circondato quasi dovunque dalla *pietra leccese* sotto cui s'immergono regolarmente i sedimenti mesozoici, anche verso oriente, dove una faglia limita gli affioramenti cretaci. Esso è costituito da due pieghe principali separate da una sinclinale parzialmente riempita da depositi miocenici, cui si uniscono all'estremità sud alcune ondulazioni secondarie complicate anche da piccole rotture. Le due pieghe sono, come al solito, asimme-

triche con pendenze che si aggirano sui 5° - 10° e che al massimo possono arrivare a 20° - 25° , rilevabili però soltanto sui fianchi orientali.

La piega più occidentale, chiamata *anticlinale di Zollino*, ha un asse con direzione generale NNO-SSE che diventa quasi nord-sud all'altezza dell'abitato di Zollino, dove l'anticlinale si restringe notevolmente. Anche all'estremità settentrionale si osserva un forte restringimento della struttura. Dopo Galugnano, infatti, il Mesozoico si riduce ad un sottile affioramento limitato da faglie distensive che gli danno il carattere di uno stretto *horst* leggermente piegato in culmine.

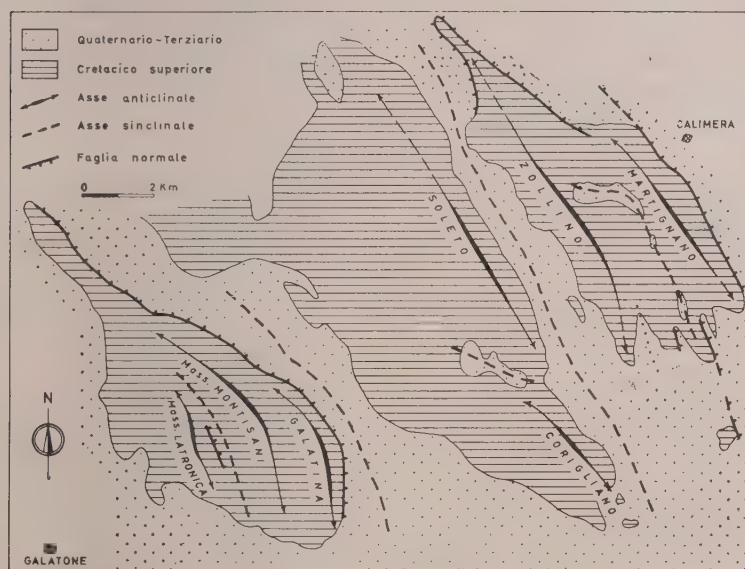


Fig. 3. - Cartina tettonica dell'area compresa tra Galatone e Calimera (i dentini delle faglie indicano la zolla abbassata).

La seconda piega è l'*anticlinale di Martignano*, con asse parallelo alla struttura precedente, che continua certamente sotto i sedimenti miocenici affioranti a Caprarica di Lecce. Il fianco orientale della struttura è interrotto dalla faglia già ricordata, le cui caratteristiche generali sono simili a quelle degli altri fenomeni disgiuntivi rilevati.

Concludendo, le osservazioni eseguite sul Mesozoico affiorante nell'area tra Galatone e Calimera hanno permesso di riconoscere la presenza di tre distinte zone tettoniche, separate da due sinclinali riempite di sedimenti miocenici e più recenti, in cui sono presenti fenomeni plicativi e disgiuntivi aventi direttrici generali NO-SE e NNO-SSE. Le pieghe rilevate sono sempre molto dolci, in genere più o meno asimmetriche e talora limitate verso nord-est da una faglia normale. In alcuni casi la presenza di questa faglia può far sorgere

il dubbio che non si tratti di una vera e propria anticlinale, ma di un piegamento superficiale degli strati dovuto allo stiramento provocato dalla faglia stessa.

Queste considerazioni non valgono naturalmente per qualche piega, come quella di Masseria Montisani oppure di Zollino (interessata da faglie soltanto al suo estremo settentrionale) che hanno tutte le caratteristiche di anticlinali. Ciò conferma che i sedimenti cretacici sono stati soggetti a piegamenti, seppure tenui. È possibile pertanto che anche le strutture fagliate siano state originariamente delle pieghe simili a quelle di Masseria Montisani e di Zollino, sul cui fianco orientale, presso il culmine, si è impostata successivamente la rottura la quale, riducendo il fianco stesso e magari aumentando il piegamento degli strati calcarei, ne ha accentuato l'asimmetria.

Queste faglie sembrano essere state attive fino al Quaternario poiché hanno interessato anche sedimenti ritenuti pleistocenici.

Zoologia. — *L'endomeiosi in Toxoptera aurantiae* (Boyer de Foscolombe) (Homoptera Aphididae) ^(*). Nota di ANNAMARIA PAGLIAI, presentata ^(**) dal Socio G. COTRONEI.

La *Toxoptera aurantiae* è un Afide caratteristico degli agrumi diffuso in tutte le regioni temperate dove queste piante vengono coltivate. Di questa specie sono state riscontrate le forme anfigoniche dal Bodenheimer ⁽¹⁾. Non risulta dalla letteratura che esistano dati di ordine citologico.

Scopo della presente ricerca è stato quello di studiare la maturazione dell'uovo partenogenetico in rapporto ai recenti studi su altre specie di Afidi: *Macrosiphum rosae*, *Brevicoryne brassicae* e *Myzodes persicae*, effettuati dal Cognetti ⁽²⁾ ⁽³⁾. Il kariogramma è stato rilevato mediante schiacciamento dei giovani embrioni colorati con il carminio acetico. Per lo studio dell'ovogenesi ho usato come fissativo il liquido di Carnoy, colorando le fette (sempre di 4 micron) con l'ematossilina di Heidenhein o con la Feulgen contrastata con verde luce.

Il corredo cromosomico. — La fig. 6 rappresenta una piastra somatica allo stadio di prometafase, quando cioè i cromosomi non sono ancora eccessivamente spiralizzati e conservano ancora una forma allungata che permette un'agevole identificazione delle dimensioni delle singole coppie. Come è noto negli Omotteri durante la metafase i cromosomi si contraggono notevolmente accostandosi l'uno all'altro divenendo perciò più difficilmente analizzabili. Come risulta dalla fig. 6 il numero diploide dei cromosomi è 8 di cui tre coppie di lunghezza leggermente diversa mentre la quarta coppia è notevolmente più corta delle altre. Il mancato rinvenimento di maschi non ha permesso di identificare la coppia dei cromosomi sessuali.

La maturazione dell'uovo partenogenetico. — È noto che il Cognetti riprendendo ricerche di vecchi Autori ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ha dimostrato che durante l'ovogenesi partenogenetica i cromosomi passano attraverso tutti gli stadi meiotici. Secondo il Cognetti la seconda divisione che dà origine all'unico globulo polare diploide non deve essere omologata a una normale mitosi somatica

(*) Istituto di Zoologia e Anatomia comparata dell'Università di Modena.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) F. S. BODENHEIMER, *Citrus entomology*. L'Aia, W. Junk (1951).

(2) G. COGNETTI « Boll. Zool. », vol. 27, 107-113 (1960).

(3) G. COGNETTI, « Arch. Zool. It. », vol. 46, 89-122 (1961).

(4) W. B. VON BAEHR, « La Cellule », vol. 30, 315-353 (1920).

(5) G. W. PASPALEFF, « Jahr. Univ. Sofia Phys. Mat. Fak. », vol. 125, 238-272 (1929).

perché, analogamente a qualsiasi altra divisione maturativa, pur interessando un numero diploide di cromosomi, ha luogo dopo che è avvenuto un appaiamento fra cromosomi omologhi e, verosimilmente, uno scambio di segmenti. La partenogenesi degli Afidi avviene quindi con un particolare processo meiotico che è stato indicato con il nome di endomeiosi ⁽²⁾ ⁽³⁾.

I dati citologici sono stati confermati dalle esperienze di selezione a favore delle forme attere effettuate su linee partenogenetiche di *Myzodes persicae* ⁽³⁾ ⁽⁶⁾ e recentemente da più approfondite esperienze di selezione sia delle forme attere che delle forme alate in linee partenogenetiche di *Brevicoryne brassicae* ⁽⁷⁾.

Nel nucleo delle cellule contenute nel germario di giovani embrioni di *Toxoptera aurantiae* si notano dei filamenti sottili che sul loro decorso presentano granuli di varia grossezza interpretabili come cromomeri. Successivamente tali filamenti si scostano l'uno dall'altro e si contraggono fortemente; in seguito sono nettamente visibili i bivalenti in numero aploide cioè 4. Sul loro decorso i cromomeri omologhi sono strettamente appaiati fra loro (fig. 1). Questo stadio corrisponde a quello già descritto dal Cognetti in *M. rosae*, *M. persicae* e *B. brassicae* ed interpretato come pachitene. I bivalenti di regola non raggiungono contemporaneamente lo stesso grado di contrazione (fig. 2).

Contraendosi ulteriormente i bivalenti si dispongono contro la parete nucleare ed assumono un aspetto romboidale allungato o irregolarmente rettangolare in cui talvolta si nota uno spazio vuoto al centro che dimostra la presenza di chiasmi (fig. 3). Ciò avviene anche nelle specie di Afidi studiate dal Cognetti che ha interpretato questo stadio come diplotene.

Successivamente la contrazione si accentua e i bivalenti assumono lo aspetto di masserelle compatte molto simili a quelle osservate in *M. persicae*. La fig. 4 rappresenta lo stadio immediatamente precedente il distacco dei bivalenti: i cromosomi hanno raggiunto il massimo grado di contrazione. A questo stadio, in genere, l'ovocita non è ancora disceso nella camera ovarica come avviene anche in *M. persicae*. Anche il distacco dei bivalenti avviene per lo più quando l'ovocita si trova ancora nel germario ed è ancor presente il nucleolo.

All'inizio del secondo periodo di accrescimento nel nucleo dell'ovocita non sono più distinguibili i cromosomi; sono presenti solo masserelle e filamenti di cromatina attorno al nucleolo. L'ovocita si accresce, si vacuolizza ampiamente e il nucleo si sposta da un lato della cellula uovo (fig. 5) mentre ha inizio la seconda divisione maturativa nel corso della quale si ha l'emissione dell'unico globulo polare diploide. Questi processi di accrescimento corrispondono alle ben note descrizioni dei vecchi Autori ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾.

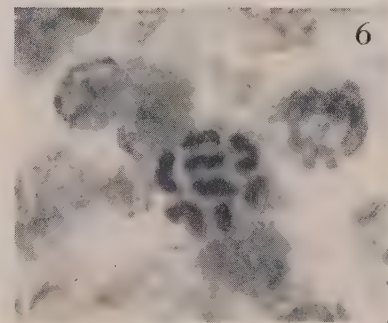
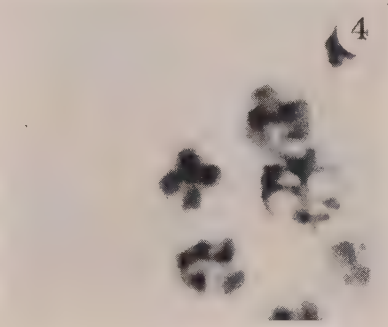
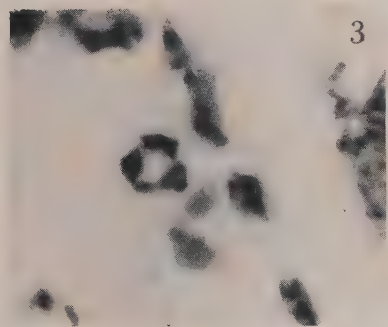
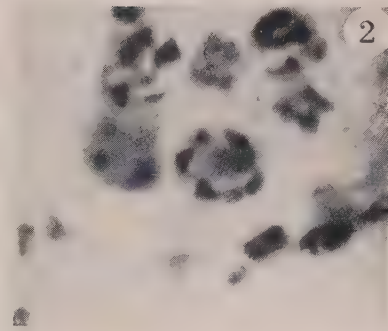
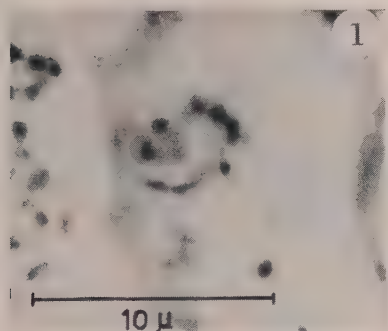
(6) G. COGNETTI, L. DALLARI, «Monitore Zool. It.», vol. 69, 1-7 (1961).

(7) G. COGNETTI, A. PAGLIAI, «Arch. Zool. It.» (in corso di stampa). (1962).

(8) F. BLOCHMANN, «Morph. Jahrb.», vol. 12, 544-574 (1887).

(9) M. STEVENS, «J. Exp. Zool.», vol. 2, 313-333 (1905).

(10) G. W. TANNREUTHER, «Zool. Jahrb.», vol. 24, 609-624 (1907).



1) Pachitene (Feulgen, verde luce); 2) Tardo pachitene (Feulgen, verde luce); 3) Diplotene (Feulgen, verde luce); 4) Diacinesi (Feulgen, verde luce); 5) Nucleo «in riposo» (Feulgen, verde luce); 6) Prometafase somatica (schacciamento con carminio acetico).

Concludendo: analogamente a quanto è stato riscontrato in *M. rosae*, *M. persicae* e *B. brassicae* è dimostrato che si verifica l'endomeiosi anche in *T. aurantiae*. È pertanto accettabile l'ipotesi che, in rapporto a questi fenomeni, nelle singole linee partenogenetiche di questa specie esista una variabilità genetica che le esperienze di selezione hanno dimostrato nelle già citate specie di Afidi.

Ciò che tuttavia appare ormai certo è che l'endomeiosi deve ritenersi un fenomeno generale nella maturazione delle uova partenogenetiche degli Afidi.

Zoologia. — *Osservazioni sulla ereditarietà del polimorfismo sessuale in Chlorohydra viridissima* (*). Nota di ANNA STAGNI, presentata (**) dal Socio U. D'ANCONA.

In una Nota precedente (Stagni e Pesaresi, 1961) ⁽¹⁾ furono esposti i primi dati da me raccolti sulla sessualità di *Chlorohydra viridissima*, ricavati da osservazioni prolungate di popolazioni e di cloni in condizioni di laboratorio e fu impostato in termini genetici il problema della variabilità dei fenotipi sessuali riscontrata. Tale variabilità suggerì la possibilità che questa specie, da tutti gli Autori considerata un ermafrodita banale, talvolta proterandro, fosse invece dotata di un ermafroditismo non bilanciato, analogamente a quanto è stato rilevato in specie di altri gruppi zoologici per le quali è stata avanzata l'ipotesi di una determinazione del sesso polifattoriale (Montalenti e Bacci, 1951) ⁽²⁾.

All'epoca in cui venne elaborata la Nota precedente, tuttavia, il numero degli individui che avessero mostrato più di una fase gametogenetica durante il periodo dell'osservazione era assai scarso e il censimento dei fenotipi sessuali pertanto era stato ottenuto sia annotando questi pochi esempi di ripetuta sessualità, sia rilevando i fenotipi sessuali di tutte le idre della popolazione in esame entrate in sessualità una sola volta.

Ora, a qualche mese di distanza, si è accresciuto il numero dei polipi rientrati in gametogenesi insieme ad alcune delle loro gemme e ciò mi permette qualche precisazione in rapporto ai possibili fenotipi sessuali.

La necessità di un controllo quotidiano al binoculare delle idre in osservazione e delle loro gemme, non permette di condurre l'indagine contemporaneamente su centinaia di individui, ma soltanto su qualche decina di polipi. In totale sono da oltre un anno in osservazione 83 idre verdi, ciascuna con alcuni dei suoi figli blastogenetici. Di queste 83 idre, 36 hanno finora risposto ai requisiti richiesti per il censimento, cioè hanno ripetuto per almeno due volte (ma parecchie anche per tre o quattro volte) la sessualità, intervallata da altrettanti periodi blastogenetici e si è verificata l'entrata in sessualità anche in alcune delle loro gemme.

Voglio rilevare che nelle idre verdi che io allevo in laboratorio non ho mai ottenuto durante l'intero ciclo vitale di ciascun individuo più di un massimo di quattro periodi sessuali. Infatti nonostante la presunta immortalità

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia della Università di Bologna diretto dal prof. E. Vannini, con un contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) A. STAGNI e A. PESARESI, *Osservazioni sui fenotipi sessuali di Chlorohydra viridissima* (Pallas), « Boll. Zool. », vol. 28, p. 397 (1961).

(2) G. MONTALENTI e G. BACCI, *Osservazioni e ipotesi sulla determinazione del sesso negli ermafroditi*, « Scientia Genetica », vol. 4, p. 5 (1951).

potenziale dell'idra per il continuo rinnovamento dei suoi tessuti a livello subipostomale (Brien et Reniers-Decoen, 1949; Burnett, 1961)⁽³⁾, le depressioni, che intervengono quasi sempre dopo il periodo gametogenetico, conducono molto spesso il polipo al completo disgregamento. Ho avuto ancora occasione di ricordare, in accordo in ciò con le osservazioni precedenti di molti altri Autori, che soprattutto l'ovogenesi spossa fortemente l'idra e la conduce quasi costantemente a morte, almeno, ripeto, in condizioni di laboratorio. Ciò fu del resto confermato dalle percentuali di mortalità a cui feci riferimento nel lavoro precedente, mortalità che colpì in ordine decrescente ♀, ♂, ♂.

Il vantaggio di poter indurre sperimentalmente la gametogenesi in *Chlo-rohydra viridissima*, specie che, come è stato più volte rilevato, risponde entrando in sessualità ad una variazione ambientale di temperatura, va dunque perduta per la difficoltà di conservare in vita i singoli individui, specialmente se ♀, dopo lo stress sessuale. Ad ogni periodo gametogenetico i miei allevamenti tendono a selezionarsi in senso maschile (ciò che ho rilevato anche per popolazioni di *H. attenuata*). Questo dato, mi pare debba essere considerato favorevole ad una reale differenza genetica fra i diversi fenotipi sessuali riscontrati.

L'ipotesi dei fattori polimeri di sessualità — solo schema che possa inquadrare geneticamente una pluralità di fenotipi sessuali — viene qui estesa per la prima volta anche alle idre d'acqua dolce, seguendo un suggerimento di Vannini⁽⁴⁾. Tali organismi, in quanto forniti di attiva moltiplicazione blastogenetica, presentano il vantaggio di offrire al ricercatore una forte quantità di «materiale» omogeneo dal punto di vista genetico, utilizzabile per una riprova dello schema interpretativo prospettato. Non escludo comunque che fra i Celenterati si possano trovare altri casi di determinazione polifattoriale del sesso, come sembra suggerito da alcuni dati di vecchie ricerche su *Clava squamata* (Föyn 1927)⁽⁵⁾ e da reperti recenti su *Cerianthus membranaceus* (Fimiani 1959)⁽⁶⁾. Non mi sono note ricerche analoghe compiute in altri gruppi zoologici, dotati di riproduzione asessuata e al tempo stesso di ermafroditismo non bilanciato, all'infuori di quelle che Durchon (1959)⁽⁷⁾ svolge sui Sillidi, peraltro con intendimenti differenti.

(3) P. BRIEN et M. RENIERS-DECOEN, *La croissance, la blastogénèse, l'ovogénèse chez Hydra fusca (Pallas)*, «Bull. Biol. Fr. et Belgique», t. 83, p. 293 (1949); A. BURNETT, *The growth process in Hydra*, «J. exp. Zool.», vol. 146, p. 21 (1961).

(4) E. VANNINI, *Risultati e programmi di ricerche sul problema del differenziamento citosessuale*, «Atti Accad. Sci. Istituto Bologna», Cl. Sc. fis., ser. XI, vol. 7, p. 40 (1960).

(5) B. FÖYN, *Studien über Geschlecht und Geschlechtszellen bei Hydroiden*. — 1. *Ist Clava squamata (Müller) eine gonochoristische oder hermaphrodite Art?* «Arch. Entw. Mech. Organ.», Bd. 109, p. 513 (1927); B. FÖYN, *Studien über Geschlecht und Geschlechtszellen bei Hydroiden*. — 2. *Auspressungsversuche an Clava squamata (Müller), mit Mischung von Zellen aus Polypen desselben oder verschiedenen Geschlechts*, «Arch. Entw. Mech. Organ.», Bd. 110, p. 89 (1927).

(6) M. R. FIMIANI, *Osservazioni sulla sessualità in Cerianthus membranaceus (Gmelin)*, «Pubbl. Staz. Zool. Napoli», vol. 31, p. 127 (1959).

(7) M. DURCHON, *Contribution à l'étude de la stolonisation chez les Syllidiens (Annelides Polychètes)*. — I. *Syllinae*, «Bull. Biol. Fr. et Belgique», t. 93, p. 155 (1959).

L'odierno rilevamento dei dati in *Chlorohydra* ha messo in evidenza che, accanto ad individui che ripetono per più sessualità successive costantemente l'ermafroditismo, contemporaneo oppure con lievissima proterandria o proteroginia (categoria ♂, Tabella I), si osservano polipi che possono alternare sessualità soltanto maschili a sessualità ermafrodite (categoria ♂♂), e reciprocamente idre che intercalano sessualità soltanto femminili ad altre ermafrodite (categoria ♂♀). Esistono ancora esemplari in cui, volta a volta, viene realizzata la sola sessualità maschile o la sola femminile, manifestandosi in tal modo un ermafroditismo non contemporaneo (categoria ♂♀). I due fenotipi estremi, che ripetono sempre soltanto la mascolinità o la femminilità (rispettivamente categoria ♂ e categoria ♀) sono i più rari da riscontrare, particolarmente quello femminile.

TABELLA I.

Frequenza delle sessualità ♂, ♂♂ o ♀ nelle gemme derivate da genitori di diverso ceppo sessuale. La sessualità dei genitori è stata diagnosticata sulla base di almeno due periodi di gametogenesi. I ceppi estremi solamente ♂ o solamente ♀, dei quali solo il primo è qui censito, non hanno dato gemme sessuate.

Sesso dei genitori	Totale genitori	1ª sessualità delle gemme		
		♂	♂♂	♀
♂	3			
♂♀	7	15	3	
♂♂	10	6	7	
♂♂	4	2	13	
♂♀	12	4	26	2
♀				

Nel lavoro precedente io avevo fatto riferimento ad un'idra ♀ che aveva maturato per due periodi gametogenetici successivi solo uova. In terza sessualità questa idra divenne ♂ ed è stata perciò qui censita nella categoria ♂♀.

L'esame della prima sessualità presentata dalle gemme di queste idre, i cui risultati sono raccolti nella Tabella I, ha suggerito di ordinare le diverse categorie sopra elencate, partendo da quei ceppi che, in base al sesso delle loro gemme, si possono considerare più ricchi di fattori di mascolinità, per giungere a quelli che manifestano invece una espressività femminile progressivamente crescente.

Può sembrare strana, nella suddetta tabella, la collocazione della categoria ♂ ♀ (in cui talvolta si ha un intero periodo sessuale soltanto femminile) al di sopra della categoria ♂ ♂ (in cui in tutti i periodi sessuali compaiono spermari). Questa collocazione è però imposta dall'esame della sessualità dei rispettivi cloni: nelle gemme della categoria ♂ ♀ la tendenza alla mascolinità infatti si esprime maggiormente che nelle gemme della categoria ♂ ♂. Non

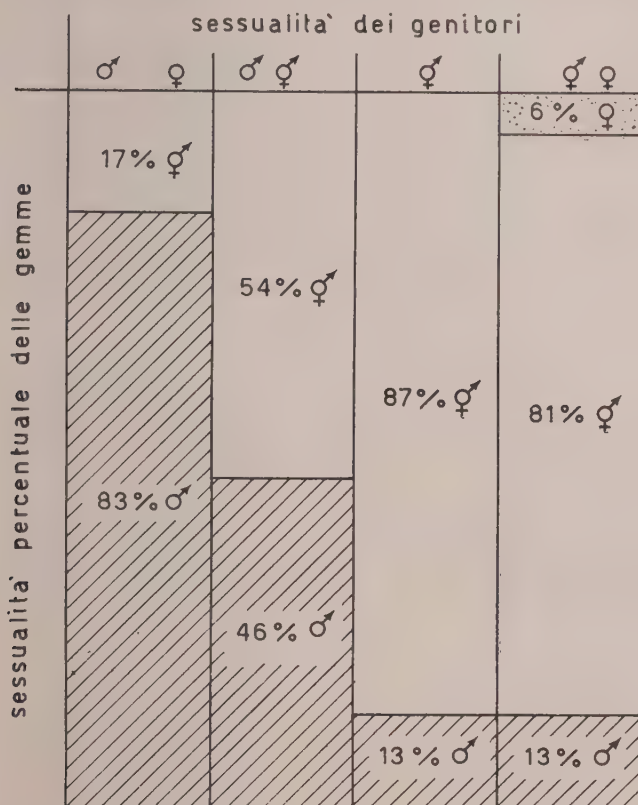


Fig. 1. — Istogramma in percentuali della prima sessualità presentata da gemme, figlie di genitori a diverso fenotipo sessuale.

si può escludere che ulteriori ricerche sperimentali, sui fattori morfogenetici che rendono possibile lo stato ermafrodita, spieghino l'apparente paradosso. Si può supporre che la contemporanea presenza dei gameti dei due sessi sia possibile soltanto in esemplari in cui le quantità o le valenze dei fattori genetici di mascolinità e di femminilità non siano troppo distanti da uno stato di equilibrio, e che invece in esemplari in cui prevalgono fortemente i fattori di uno dei due sessi non possa esservi contemporaneità di maturazione di uova e sperm, ma piuttosto una labilità che consenta l'inversione sessuale,

È anche possibile che una categoria di ermafroditi non contemporanei, simmetrica a quella ♂ ♀ perché stavolta costituita da proterogini (tali cioè che le loro gemme maturino in prima sessualità uova invece di sperm), venga a collocarsi fra i due gruppi indicati rispettivamente come ♀ ed ♂ ♀. A questa supposta categoria ♀ ♂ potrebbe appartenere un certo numero delle ♀ censite nella precedente Nota sulla sessualità di *Chlorohydra*, che morirono per le depressioni seguenti all'ovogenesi, impedendomi in tal modo di seguire il loro successivo comportamento sessuale.

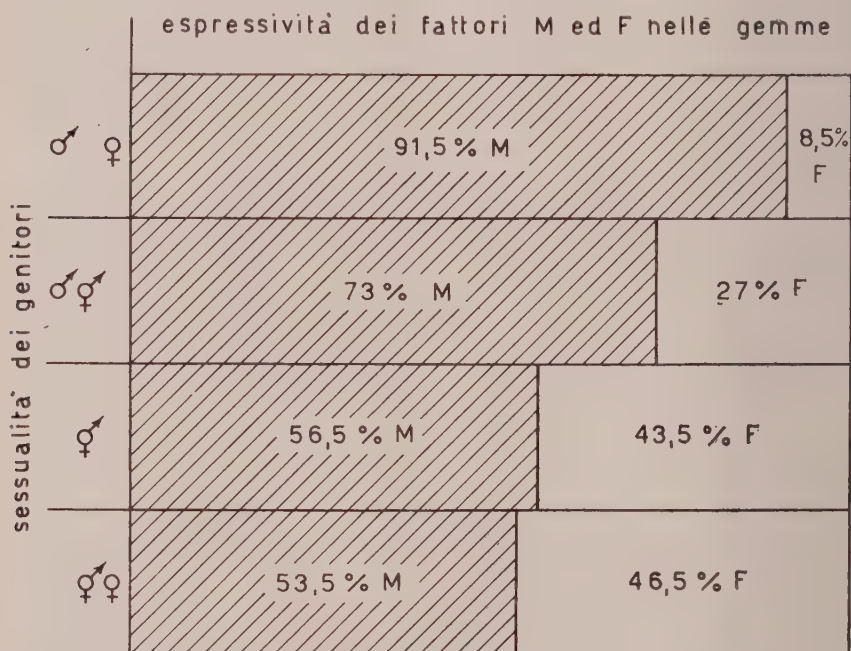


Fig. 2. - Istogramma in percentuali, rappresentante la espressività dei presunti fattori *M* ed *F*, in gemme figlie di genitori a diverso fenotipo sessuale.

Comparsa di ovogenesi alla prima sessualità si verifica soltanto, come appare dalla tabella, nei figli blastogenetici di polipi del gruppo ♂ ♀.

Complessivamente (pur se piccolo è finora il numero dei rilievi effettuati) la tendenza alla mascolinità va degradando abbastanza regolarmente nelle gemme, concordemente al diminuire di essa nel ceppo dei genitori. Ciò è visivamente immediato se si riportano in percentuale i dati della sessualità maschile, ermafroditica, femminile delle gemme rispetto al ceppo sessuale dei genitori (fig. 1). Qui si passa infatti per gradi successivi dall'83 % di figli maschi della categoria ♂ ♀, al 13 % di figli maschi della categoria ♂ ♀ ♀, dove compare un 6 % di gemme femminili e dove la grande maggioranza dei figli presenta prima sessualità ermafroditica. Il massimo numero relativo di individui erma-

froditi si ha comunque fra i figli di ♂ (debbo però rilevare che in questa categoria il numero dei genitori censiti è particolarmente scarso).

Ho cercato di esporre graficamente la diversa espressività dei presumibili fattori *F* ed *M* nei vari ceppi, mediante il secondo istogramma (fig. 2) in cui la percentuale di gemme ermafrodite è stata arbitrariamente divisa in parti uguali fra percentuali di mascolinità e di femminilità. Questa « estrapolazione » consente una visione immediata di quanto ho ripetutamente affermato e descritto: la crescente tendenza alla espressività maschile o femminile delle gemme, concordemente a ciò che si manifesta nei genitori. La predominanza di espressività maschile va probabilmente attribuita alla selezione che viene operata in laboratorio dalla mortalità differenziale fra ♀, ♂, ♂.

Il complesso dei dati raccolti conforta l'ipotesi di una determinazione polifattoriale del sesso, suggerita nella Nota precedente per spiegare la variabilità dei fenotipi sessuali riscontrati in *Chlorohydra viridissima*; questa specie potrebbe dunque essere considerata ♂ non bilanciata, secondo la terminologia adottata da Bacci e Montalenti ⁽²⁾.

Penso che questa ipotesi consentirà di spiegare anche la labilità sessuale di cloni di specie gonocoriche di idre, quali ad esempio *Hydra attenuata* e potrà permettere una nuova interpretazione della vasta mole di dati sulla sessualità delle idre d'acqua dolce e in particolare dei reperti di Goetsch e di Wiese ⁽⁸⁾.

(8) W. GOETSCH, *Die Geschlechtsverhältnisse der Süßwasserhydroiden und ihre experimentelle Beeinflussung*, « Arch. Entw. Mech. Organ. », Bd. 111, p. 173 (1927); L. WIESE, *Geschlechtsverhältnisse und Geschlechtsbestimmung bei Süßwasserhydroiden*, « Zool. Jahr., Physiol. », Bd. 64, p. 55 (1953).

Citologia. — *Gli effetti del cloramfenicolo su cellule di mammiferi coltivate in vitro* ^(*). Nota di PIERGIORGIO FRANCESCHINI e ANNA DE NADAI, presentata ^(**) dal Socio U. D'ANCONA.

Il cloramfenicolo (CAF) è un antibiotico ad ampio spettro, attivo su numerosi ceppi batterici a concentrazioni oscillanti tra 0,06 e 6 $\mu\text{g/ml}$ ⁽¹⁾.

Per quanto riguarda il meccanismo d'azione, Gale e Folkes ⁽²⁾ hanno trovato che livelli batteriostatici di 1-5 $\mu\text{g/ml}$, inibiscono la sintesi proteica in *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*, mentre la maggior parte delle attività fermentative, il consumo di O_2 , l'accumulo di acido glutamico e la sintesi degli acidi nucleici, sono depresse solo con concentrazioni elevate di antibiotico. Wisseman e coll. ⁽³⁾, introducendo del CAF in una coltura in rapida crescita di *Escherichia coli* ceppo B, hanno ottenuto una brusca cessazione della sintesi proteica mentre l'ARN e l'ADN continuavano ad essere sintetizzati in quantità inalterate. Un analogo risultato hanno ottenuto Gros e Gros ⁽⁴⁾ studiando l'importanza del ruolo sostenuto dagli aminoacidi nella sintesi degli acidi nucleici, sempre su *Escherichia coli*, e servendosi di CAF (12 $\mu\text{g/ml}$) per dissociare la sintesi degli acidi nucleici da quella proteica. Aronson e Spiegelman ⁽⁵⁾ con dosi di CAF di 400 $\mu\text{g/ml}$ e più hanno osservato in *B. Megatherium* e in *Escherichia coli* un incremento dell'ARN del 70 % in 2 ore senza nessuna sintesi proteica dimostrabile.

Gli esperimenti fin qui riportati sono stati tutti condotti su materiale batterico che si presta ottimamente per tali tipi di ricerche per la facilità con cui si possono ottenere colture pure ad elevate concentrazioni di germi (miliardi/ml), per la velocità della loro moltiplicazione, la facilità con cui si può valutare l'incremento della popolazione e procedere ad analisi chimiche.

(*) Ricerca compiuta presso gli Istituti di Zoologia e Anatomia comparata e di Chimica Farmaceutica dell'Università di Padova con contratto N. 36 dell'I.A.E.A. (International Atomic Energy Agency).

Ringraziamo i professori C. A. Benassi, T. Berti e G. Colombo e il dott. G. Marin per i preziosi suggerimenti che ci sono stati dati nel corso di queste ricerche.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) C. LEVADITI, *Le chloramphénicol et ses applications thérapeutiques*, J. B. Baillière et fils - Paris (1951).

(2) E. F. GALE and J. P. FOLKES, *Action of antibiotics on nucleic acid and protein synthesis in Staphylococcus aureus*, « Biochem. J. », vol. 53, p. 493 (1954).

(3) C. L. WISSEMAN jr., J. E. SMADEL, F. E. HAHN and H. E. HOPPS, *Mode of action of chloramphenicol on assimilation of ammonia and on synthesis of proteins and nucleic acid in E. coli*, « J. Bact. », vol. 67, p. 662 (1954).

(4) F. GROS and F. GROS, *Rôle des aminoacides dans la synthèse des acides nucléiques chez E. coli*, « Biochim. Biophys. Acta », vol. 22, p. 200 (1956).

(5) A. I. ARONSON and S. SPIEGELMAN, *On the use of Chloramphenicol-inhibited systems for investigating RNA and protein synthesis*, « Biochim. Biophys. Acta », vol. 29, p. 214 (1958).

Secondo Smadel e Jakson ⁽⁶⁾ il CAF è particolarmente attivo su infezioni provocate nel topo e nell'embrione di pollo da grossi *virus* quali quello della psittacosi e del linfogranuloma inguinale. I *virus* come è noto sono intimamente legati al metabolismo della cellula ospite; è logico pensare quindi ad un'azione diretta del CAF anche su cellule diverse da quelle batteriche ed in particolare su quelle animali.

Lépine e coll. ⁽⁷⁾ partendo da questa considerazione e sperimentando gli effetti del CAF su espianti primari di embrione di pollo, avrebbero infatti osservato un'inibizione della crescita cellulare in fibroblasti e cellule epiteliali, già alla concentrazione di 10 µg/ml.

Nella presente Nota sono riportati i risultati di esperimenti in cui sono stati studiati gli effetti del CAF sull'accrescimento e la moltiplicazione di cellule di mammiferi coltivate *in vitro* secondo il metodo di Puck ⁽⁸⁾ ed inoltre sono state valutate le modificazioni delle proteine, dell'ARN e dell'ADN, prodotte sulle colture stesse dall'antibiotico.

MATERIALE E METODI.

Cellule e metodi di coltura:

Per queste indagini ci siamo serviti del ceppo RCP isolato da rene di cavia e stabilizzato *in vitro* da Gasparini, Farisano e Gamba ⁽⁹⁾.

Le cellule sono state coltivate in terreno costituito da idrolisato di lattalbumina (N.B.Co) 0,5 %, estratto di lievito (Difco) 0,01 %, rosso fenolo 0,002 %, soluzione salina di Hanks 80 %, siero intero di vitello 20 %, penicillina 100 U/ml, diidrostreptomicina 100 µg/ml. Il periodo di raddoppio di cellule del ceppo in questo terreno è circa 24 ore ⁽¹⁰⁾.

Abbiamo usato colture monostratificate aderenti al vetro; le cellule, staccate dal vetro e disperse in una soluzione di tripsina (Difco 1 : 250) all'1 % in una soluzione salina di Hanks, dopo permanenza in termostato a 37° C per un periodo di 10-20 minuti, venivano seminate a concentrazione nota in bottiglie di Kolle od in tubi di vetro neutro ed incubate a 37° C.

Curve di accrescimento:

Sono stati fatti inoculi in concentrazioni variabili a seconda della durata dell'esperimento in bottiglie o in tubi replicati (due repliche per ogni deter-

(6) J. E. SMADEL and E. B. JAKSON, *Chloromycetin, an antibiotic with chemotherapeutic activity in experimental rickettsial and viral infections*, « Science », vol. 106, p. 418 (1947).

(7) P. LÉPINE, G. BARSKI and J. MAURIN, *Action of Chloramphenicol and of aureomycin on normal tissue cultures*, « Proc. Soc. Exp. Biol. Med. », vol. 73, p. 252 (1950).

(8) T. T. PUCK, P. I. MARCUS and S. I. CIECIURA, *Clonal growth of mammalian cells in vitro*, « J. Exp. Med. », vol. 103, p. 273 (1956).

(9) V. GASPARINI, G. FARISANO e F. GAMBA, *Isolamento e coltura seriale di un ceppo di cellule di rene di cavia*, « Boll. Ist. Sier. Mil. », vol. 39, p. 132 (1960).

(10) G. COLOMBO e G. MARIN, *Accrescimento in vitro di singole colonie di un ceppo di cellule di rene di cavia (R.C.P.)*, « Boll. Soc. It. Biol. Sper. », vol. 36, p. 1953 (1960).

minazione). Le bottiglie sono state divise in più lotti: uno è stato usato come controllo, mentre agli altri è stata aggiunta la soluzione di CAF a varie concentrazioni.

È stata usata una soluzione di CAF (Micoclorina ZEF) in alcool etilico a 95° contenente 100 mg/ml. Quantità opportune di tale soluzione venivano aggiunte al terreno di coltura, in modo da ottenere la concentrazione finale di CAF desiderata. Alle colture di controllo veniva aggiunta eguale quantità di alcool etilico a 95° che risultava del tutto innocuo. A tempi diversi dalla semina è stata valutata la moltiplicazione cellulare mediante conteggio in camera di Bürker delle sospensioni ottenute per tripsinizzazione da ogni bottiglia. Sono stati eseguiti 3 conteggi per ogni bottiglia o tubo.

Curve di sopravvivenza:

Mediante tripsinizzazione e ripetute aspirazioni con pipetta Pasteur, si sono ottenute sospensioni cellulari monodisperse le quali, opportunamente diluite, sono state seminate, in concentrazioni diverse, in capsule Petri di 5 cm di diametro. Per ogni dose di CAF sono state fatte 3 repliche. Al dodicesimo giorno sono state contate le colonie sviluppatesi e sono state calcolate le percentuali delle colonie trovate sul numero di quelle contate nel controllo.

Determinazioni delle proteine totali, dell'ARN e dell'ADN:

Parallelamente ad ogni conteggio, sono state fatte le determinazioni delle proteine totali e degli acidi nucleici (sempre su due repliche). Le proteine sono state determinate per singola bottiglia con il metodo colorimetrico di Lowry et al. ⁽¹¹⁾ modificato da Oyama ed Eagle ⁽¹²⁾, usando un reagente fenolico (Folin-Ciocalteu ⁽¹³⁾) per lo sviluppo del colore. L'ARN e l'ADN sono stati estratti con acido perclorico (PCA), dopo che le colture lavate con soluzione fisiologica, erano state fissate con alcool acetico (Carnoy) per 15 minuti ⁽¹⁴⁾.

I nucleotidi acidosolubili sono stati allontanati mediante estrazione con PCA al 2 % per 40 minuti a 4°C. L'ARN è stato estratto con PCA al 10 % per 5 ore a temperatura ambiente e l'ADN mediante trattamento con PCA al 10 % per 2 ore a 65°C in stufa termostata. Gli estratti di ciascuna frazione sono stati portati a volume e il loro contenuto in ARN e ADN è

(11) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FAIR and R. J. RANDALL, *Protein measurement with the Folin phenol reagent*, « J. Biol. Chem. », vol. 193, p. 265 (1951).

(12) V. OYAMA and H. EAGLE, *Measurement of cell growth in tissue culture with a Phenol reagent (Folin-Ciocalteu)*, « Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. », vol. 91, p. 305 (1956).

(13) O. FOLIN and V. CIOCALTEAU, *On tyrosine and triptophane determinations in proteins*, « J. Biol. Chem. », vol. 73, p. 627 (1927).

(14) L. E. FEINENDEGEN, V. P. BOND and R. B. PAINTER, *Studies on the interrelationship of RNA synthesis, DNA synthesis and precursor pool in human tissue culture cells studied with tritiated pyrimidine nucleosides*, « Exptl. Cell Res. », vol. 22, p. 381 (1961).

stato determinato con lo spettrofotometro (Hilger-Uvispeck) rispettivamente a 260 e 268 m μ .

RISULTATI.

Nelle Tabelle I e II è riportato il numero medio di cellule per bottiglia; gli inoculi di partenza sono uguali per la serie di controllo e per quelle trattate con concentrazioni diverse di CAF nell'ambito del singolo esperimento, ma differiscono nei due esperimenti data la loro diversa durata.

TABELLA I.

Numero di cellule per bottiglia (media di 3 conteggi e di 2 bottiglie).

Tempi (ore)	Numero cellule $\times 10^6$			
	CAF ($\mu\text{g/ml}$)			
	0	200	400	800
0	0,400	0,400	0,400	0,400
24	0,630	0,560	0,400	0,200
48	1,440	0,820	0,530	0,150
72	3,340	1,080	0,540	0,070

TABELLA II.

Numero di cellule per bottiglia (media di 3 conteggi e di 2 bottiglie).

Tempi (giorni)	Numero cellule $\times 10^6$		
	CAF ($\mu\text{g/ml}$)		
	0	50	100
0	0,150	0,150	0,150
4°	3,000	1,000	0,550
6°	10,870	0,970	0,620

I dati della Tabella I indicano che nella coltura di controllo vi è stata una fase di latenza piuttosto prolungata. Nelle colture trattate con CAF, con la concentrazione maggiore (800 $\mu\text{g/ml}$) si è avuta una mortalità evidente fin dalle prime ore; con la concentrazione media (400 $\mu\text{g/ml}$) si ha appa-

rentemente un arresto della moltiplicazione, mentre con la concentrazione minore (200 $\mu\text{g/ml}$) si osserva un aumento del numero di cellule ma in grado molto inferiore rispetto al controllo. I dati della Tabella II indicano che con entrambe le dosi (50 e 100 $\mu\text{g/ml}$), al 4° giorno si è avuto un aumento del numero di cellule per coltura, ma di entità nettamente inferiore rispetto alla serie di controllo, mentre al 6° giorno il numero delle cellule è risultato quasi invariato rispetto ai valori del conteggio precedente. I dati sopra-riportati indicano che, alle concentrazioni di CAF da noi usate, si ha inibizione della moltiplicazione delle cellule che si fa sempre più evidente con l'aumentare della concentrazione e del tempo di contatto con l'antibiotico fino ad avere, con la concentrazione di 800 $\mu\text{g/ml}$, un'azione letale immediata.

Per valutare la frazione di cellule ancora capaci di moltiplicarsi indefinitamente, dopo trattamento prolungato con CAF, è stato determinato il numero di colonie sviluppatesi dopo semina in capsule con terreno normale di un ugual numero di cellule prelevate rispettivamente dalla coltura di controllo e dalle colture trattate con CAF per un periodo di 6 giorni. I risultati di questo esperimento, cioè il numero medio di colonie e le percentuali calcolate rispetto al controllo, sono riportati nella Tabella III.

TABELLA III.

Percentuali di sopravvivenza dopo 6 giorni di trattamento con CAF. Numero di colonie sviluppatesi dopo semina di 300 cellule per capsula (media di 3 repliche).

	CAF ($\mu\text{g/ml}$)		
	0	50	100
Numero colonie per piastra..	192	54,5	39,5
Percentuali ...	100	28,3	20,5

Questi dati indicano che una larga percentuale di cellule trattate con CAF, che pure rimangono attaccate alla bottiglia di coltura (e che rientrano nel numero di cellule sulle quali sono stati fatti i conteggi relativi all'accrescimento riportati in Tabella II) hanno perduto la capacità di moltiplicarsi. Alla concentrazione di 50 $\mu\text{g/ml}$ la percentuale di cellule che hanno dato colonie macroscopicamente visibili è stata del 28 %, mentre con la concentrazione di 100 $\mu\text{g/ml}$ è stata del 20 %. Il CAF perciò, oltre ad avere un effetto direttamente letale sulle cellule, può determinare una riduzione della capacità moltiplicativa che si manifesta anche dopo la rimozione dell'antibiotico.

Su colture trattate con CAF alla concentrazione di 400 $\mu\text{g/ml}$, parallelamente ai conteggi, è stata fatta la determinazione delle proteine, della ARN e dell'ADN, a 24, 48, 72 ore dalla semina. I risultati delle analisi per bottiglia sono riportati nella Tabella IV.

TABELLA IV.

Proteine, ARN e ADN per bottiglia, in colture corrispondenti a quelle della Tabella I (valori medii di 2 bottiglie espressi in μg).

Tempi (ore)	Proteine (μg)		ARN (μg)		ADN (μg)	
	CAF (μg/ml)					
	0	400	0	400	0	400
24	440	345	45	20	25	18
48	790	505	82	25	43	24
72	1512	467	164	37	68	21

I valori delle proteine, dell'ARN e dell'ADN sia della serie di controllo che di quelle trattate con il CAF mostrano nel tempo delle variazioni che sono in accordo con i dati relativi all'accrescimento (Tabella I). Più significativi sono i risultati riportati nella Tabella V ottenuti riferendo i dati della Tabella IV a cellula.

TABELLA V.

Proteine, ARN e ADN per cellula che si riferiscono all'esperimento di cui alle Tabelle I e IV (valori espressi in pg) ().*

Tempi (ore)	Proteine (pg)		ARN (pg)		ADN (pg)	
	CAF (μg/ml)					
	0	400	0	400	0	400
24	700	850	71	49	40	44
48	550	950	47	47	29	45
72	450	860	49	68	20	39

(*) pg = picogrammi = 10^{-12} g.

Nella serie di controllo si osserva una diminuzione col tempo delle proteine, dell'ARN e dell'ADN per cellula: questi risultati concordano con quelli di Salzman ⁽¹⁵⁾ il quale, lavorando su cellule HeLa in monostrato, ha trovato le stesse variazioni nel passaggio dalla fase di latenza a quella di accrescimento logaritmico. Nella serie trattata con CAF, non si è osservata la riduzione delle proteine, dell'ARN e dell'ADN per cellula; vi sarebbe anzi un aumento di ARN cellulare dalla 48^a alla 72^a ora.

TABELLA VI.

Proteine, ARN e ADN per bottiglia di colture corrispondenti a quelle della Tabella II (valori medi di 2 bottiglie espressi in µg).

Tempi (giorni)	Proteine (μg)			ARN (μg)			ADN (μg)		
	CAF (μg/ml)								
	0	50	100	0	50	100	0	50	100
4°	1572	500	360	132	47	37	—	—	—
6°	4700	750	521	528	52	37	288	25	19

TABELLA VII.

Proteine, ARN e ADN per cellula che si riferiscono all'esperimento riportato nelle Tabelle II e IV (valori espressi in pg).

Tempi (giorni)	Proteine (pg)			ARN (pg)			ADN (pg)		
	CAF (µg/ml)								
	0	50	100	0	50	100	0	50	100
4°	503	500	654	44	47	67	—	—	—
6°	431	748	834	48	54	61	26	26	30

Nelle Tabelle VI e VII sono riportati i risultati delle analisi delle colture trattate con concentrazioni minori di CAF e per un tempo di contatto maggiore. In queste condizioni sperimentali, le differenze fra le cellule dei controlli e quelle delle colture trattate con l'antibiotico sono minori rispetto all'esperimento precedente, inoltre il contenuto in proteine, ARN e ADN per cellule risulta sempre maggiore nelle cellule sottoposte all'azione del CAF.

(15) N. P. SALZMAN, *Systematic fluctuations in the cellular protein, RNA and DNA during growth of mammalian cell cultures*, « Biochim. Biophys. Acta », vol. 31, p. 158 (1959).

DISCUSSIONE.

I risultati qui riportati sugli effetti del CAF su cellule di mammiferi coltivate *in vitro* sono in accordo con quelli di Lépine e coll. ⁽⁷⁾ ottenuti su espianti primari di embrione di pollo. Sulle cellule dei mammiferi il CAF, almeno per alcune fra le concentrazioni finora sperimentate, agisce inibendo l'accrescimento delle colture, probabilmente attraverso un arresto della divisione cellulare. Altre ricerche sono in corso per stabilire entro quali concentrazioni l'accrescimento cellulare risulti influenzato dall'azione del CAF e per determinare il grado di reversibilità dell'effetto dell'antibiotico, dopo periodi variabili di contatto con le cellule.

Per quanto riguarda la sintesi proteica e degli acidi nucleici, mentre nei batteri il CAF a concentrazioni batteriostatiche agisce inibendo la sintesi proteica, senza interferire con quella dell'ARN e dell'ADN ^(2,3,5), i risultati da noi ottenuti indicherebbero che tale azione non si esplica sulle cellule di mammiferi *in vitro*. Su queste infatti il CAF, alle dosi da noi usate, inibisce non solo la sintesi proteica ma anche quella degli acidi nucleici come si può vedere dai risultati delle Tabelle IV e VI. Tuttavia, poiché il CAF inibisce contemporaneamente l'accrescimento numerico della popolazione cellulare, abbiamo ritenuto opportuno determinare il reale contenuto in proteine, RNA e DNA della singola cellula. I dati relativi sono riportati nella Tabella V e mostrano che, mentre nel controllo le quantità dei tre costituenti cellulari per cellula decrescono mano a mano che le cellule entrano in attiva moltiplicazione, in accordo con le osservazioni di Salzman ⁽¹⁵⁾, nelle cellule trattate con CAF le proteine, l'ARN e l'ADN si mantengono attorno a valori assai prossimi a quelli del controllo all'inizio della fase logaritmica.

Si può quindi ritenere che il CAF agisca sulle cellule dei mammiferi inibendo la moltiplicazione cellulare e determinandone l'arresto in una condizione metabolica apparentemente simile a quella di latenza.

Fisiologia. — *Sul centro che governa l'attività del reticolo negli Ovis* (*). Nota di VISCARDO BEGHELLI, GIUSEPPE BORGATTI e PIER LUIGI PARMEGGIANI, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Con le presenti ricerche ci siamo proposti lo studio dell'attività elettrica unitaria che si deriva dal nucleo dorsale del N. vago, in relazione con le contrazioni del reticolo suscitate per via riflessa dalla modica distensione permanente delle pareti dell'organo ovvero dalla stimolazione elettrica iterativa del capo centrale del N. abomasale.

Gli esperimenti sono stati eseguiti su 21 agnelli di età pari a 20-50 giorni e del peso di 12-18 kg. Due ore prima dell'inizio delle registrazioni gli animali erano narcotizzati mediante cloralosio (30 mg/kg, per via intravenosa). Si procedeva poi alla tracheotomia alta e alla introduzione di una cannula in trachea. Aperto, nell'animale supino, l'addome con laparatomia mediana sopraombelicale si introduceva nella cavità del reticolo un palloncino di gomma. Il capo centrale del N. abomasale reciso era posto in un eccitatore dipolare di Ag-AgCl, rivestito da un tubo di vetro del diametro di 2 mm, il quale permetteva di evitare lo *shunt* degli elettrodi stimolanti.

Posto l'animale in posizione prona, si fissava la testa del medesimo all'apparecchio stereotassico e si procedeva allo scoprimento del midollo allungato. Mediante aspirazione si asportavano la metà posteriore del verme e le parti adiacenti degli emisferi cerebellari per mettere allo scoperto quasi tutta la fossa romboidea. Il tessuto nervoso era protetto dall'essiccamento e dal raffreddamento riempiendo con olio di vaselina a 37°C il pozzetto ottenuto coi lembi cutanei raccolti intorno alla breccia cranica. Completato l'intervento chirurgico, l'animale era curarizzato mediante Sincurarina (2-5 mg/kg, per via intravenosa) e soccorso con la respirazione artificiale.

Il palloncino intrareticolare era connesso, mediante un tubo di plastica, da una parte con un manometro a mercurio munito di penna scrivente e dall'altra con un elettromanometro (Druckmessgerät Stephan), che a sua volta era collegato con uno dei canali (DC) di un oscillografo a due raggi (Du Mont mod. 322 A); il sistema veniva poi riempito di acqua (50-150 ml; 37°C). In tal modo era possibile osservare le variazioni della pressione intrareticolare tanto nel grafico registrato sulla carta affumicata del chimografo quanto nel tracciato elettrico registrato col fotochimografo Grass (mod. C-4 C). Sulla carta affumicata veniva iscritto anche il pneumogramma. La derivazione dei potenziali elettrici è stata messa in atto col metodo monopolare. L'elet-

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto di Fisiologia degli Animali domestici dell'Università di Bologna e nella Sezione I del Centro di Neurofisiologia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

trodo indifferente era costituito da una pinzetta a coccodrillo fissata a uno dei lembi della ferita operatoria; quello critico da un filo di platino del diametro di $30\ \mu$, inguainato in un sottilissimo strato di vetro, salvo che in corrispondenza della punta. L'elettrodo era guidato nella profondità del tessuto nervoso mediante un micromanipolatore.

Gli elettrodi di derivazione erano collegati con un preamplificatore (Grass P4) e quindi con uno dei canali (AC) dell'oscillografo catodico a due raggi già menzionato. La registrazione dei potenziali elettrici veniva effettuata col fotochimografo Grass.

Per la stimolazione del N. abomasale abbiamo impiegato impulsi rettangolari della durata di 5 msec, di voltaggio pari a 2-5 V, della frequenza di 50/sec, essendo la durata della stimolazione medesima pari a 1-3 sec. Gli impulsi erano forniti da uno stimolatore Grass (mod. S4B).

Il controllo istologico della sede di derivazione dei potenziali è stato eseguito previa microelettrolisi del tessuto nervoso adiacente alla punta dell'elettrodo, ottenuta facendo passare correnti di 100-300 μ A per la durata di 30 sec. I pezzi, fissati in formalina al 10 % e inclusi in paraffina, erano sezionati in serie; le sezioni venivano colorate col metodo di Nissl.

La regione del bulbo esplorata mediante microelettrodi nel corso di questi esperimenti, è delimitata rostralmente da un piano trasverso che passa 3 mm innanzi all'*obex*, caudalmente da un piano trasverso che passa 2 mm dietro all'*obex*, medialmente dal rafe e lateralmente da un piano sagittale posto a 3 mm dal rafe; in profondità si estende per 3-4 mm, a partire dalla superficie del pavimento del quarto ventricolo.

Soltanto dalla porzione del nucleo dorsale del N. vago compresa tra i due piani trasversi indicati e dalle rispettive fibre radicolari, nella loro parte emergente dal nucleo stesso, abbiamo derivato un'attività elettrica unitaria (*spikes*) che appare essere in relazione temporale definita con la contrazione del reticolo, quest'ultima essendo la espressione di un'attività ritmica destata dalla modica distensione permanente dell'organo ovvero l'effetto di una stimolazione elettrica del capo centrale del N. abomasale.

Riferiamo dapprima i risultati attinenti all'attività elettrica unitaria derivabile dal nucleo dorsale del N. vago per effetto della distensione del reticolo. In generale, si osserva la comparsa di una scarica (*burst*) di *spikes* della frequenza di 25-60/sec (in qualche caso 15-25/sec) e di ampiezza pari a 40-200 μ V, avanti ogni oscillazione pressoria intrareticolare (0,48-0,68 sec prima) provocata dalla contrazione delle pareti dell'organo e registrata dall'elettromanometro; piccoli gruppi di *spikes* possono precedere il *burst* e la comparsa di questi ultimi è accompagnata di solito da uno scarso aumento della pressione intrareticolare che si continua con la oscillazione pressoria della grande contrazione del reticolo (fig. 1 A).

Spikes di grande ampiezza (100-200 μ V) e di frequenza variabile (5-30/sec) si fanno poi palesi durante l'oscillazione pressoria o in coincidenza della sua fase discendente, ovvero dopo la fine della medesima: essi si osservano per una durata pari a 2-9 sec (attività postuma). Non di rado, *spikes* di grande

ampiezza (150–200 μ V) e di bassa frequenza (5–10/sec) compaiono nel *burst* e sono manifesti poi per tutta la durata dell'oscillazione pressoria e anche dopo la fine della medesima (fig. 1 A).

La oscillazione pressoria intrareticolare è più spesso difasica, talora monofasica o trifasica: essendo la curva polifasica, ognuna delle fasi componenti è di regola preceduta da un aumento dell'attività unitaria nell'elettrogramma registrato dal nucleo dorsale del N. vago.

Esponiamo ora i risultati che concernono l'attività elettrica unitaria derivabile dal nucleo dorsale del N. vago per effetto della stimolazione elettrica iterativa del N. abomasale. La stimolazione iterativa (2–5 V; 5 msec; 50/sec; 1–3 sec) del capo centrale di tale nervo è stata effettuata tra due contrazioni successive del reticolo, che venivano destate dalla distensione permanente dell'organo, messa in atto dal palloncino intrareticolare. Per stimolazione del nervo compare, in generale con notevole latenza rispetto al momento in cui s'inizia la stimolazione medesima (2,4–7,2 sec), una scarica di *spikes* (40–200 μ V; 15–60/sec); a questa fa seguito (0,6–0,96 sec dall'inizio del *burst*) una contrazione reticolare (fig. 1 B e C). Occorre aggiungere che se talora nell'elettrogramma derivato dal nucleo dorsale del N. vago non si osserva, a partire dalla fine del periodo di stimolazione e fino al momento della comparsa del grande *burst* anzidetto, alcuna attività elettrica degna di rilievo, più spesso si fanno palesi piccoli gruppi di *spikes*; la comparsa di questi ultimi è accompagnata di solito da uno scarso aumento della pressione intrareticolare, che si continua senza interruzioni con la oscillazione pressoria della grande contrazione del reticolo (fig. 1 B e C).

In conclusione non si notano differenze sostanziali tra i fenomeni elettrici e meccanici destati dalla stimolazione iterativa del N. abomasale e quelli dovuti alla sola distensione permanente del reticolo (cfr. fig. 1).

La derivazione dal nucleo dorsale del N. vago di una scarica di *spikes*, che s'inizia 0,48–0,96 sec prima della contrazione del reticolo, costituisce senza dubbio il fatto di maggior rilievo emerso dalle presenti ricerche.

È giustificato ammettere che il nucleo dorsale del N. vago, e in modo particolare la porzione situata in corrispondenza dell'*obex*, regoli direttamente la motilità del reticolo.

Per quanto concerne il significato dell'attività unitaria postuma osservata nei nostri esperimenti, sembra opportuno fare alcune considerazioni. Gli *spikes* derivati dal nucleo dorsale del N. vago durante o dopo la contrazione del reticolo potrebbero attivare altri prestomaci, i quali nel ciclo normale di attività si contraggono dopo il reticolo. Occorre aver presente anche la ipotesi che l'attività unitaria postuma sia dovuta all'intervento di circuiti riverberanti della formazione reticolare. Ulteriori ricerche sono necessarie per chiarire il problema nell'aspetto odologico e in quello funzionale.

Gli esperimenti di stimolazione centripeta del N. abomasale hanno permesso di confermare che la contrazione del reticolo si manifesta dopo una latenza assai lunga; nelle condizioni sperimentali da noi adottate, essa è di

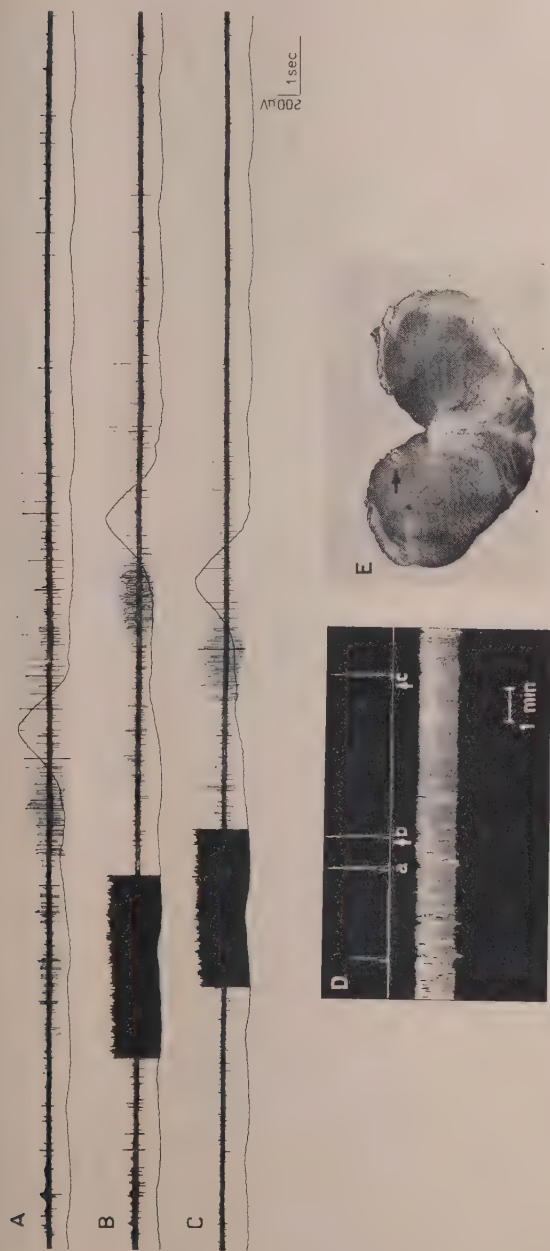


Fig. 1. - Attività elettrica unitaria derivabile dal nucleo dorsale del N. vago per effetto della distensione permanente del reticolo ovvero della stimolazione elettrica iterativa del N. abomasale.

Agnello cloratoso e curarizzato. Si noti la relazione temporale definita fra le modificazioni dell'attività elettrica unitaria derivabile dal nucleo dorsale del N. vago e le variazioni della pressione intracavitaria del reticolo provocate dalla distensione permanente del prestonaco in A e dalla stimolazione (5 V; 5 msec; 50/sec) del N. abomasale in B e C. L'elettrogramma superiore è derivato dalla sede del midollo allungato specificata (la polarità negativa è contraddistinta dalla deflessione verso l'alto), quello inferiore registra le variazioni della pressione intracavitaria del reticolo (l'aumento della pressione corrisponde al tratto ascendente della curva). Il momento e la durata della stimolazione del nervo sono indicati dall'artefatto nero, che si osserva nell'elettrogramma dell'attività unitaria. La calibrazione in C vale anche per A e B. In D sono riprodotti il tracciato della pressione intracavitaria del reticolo (in alto) e il pneumogramma (in basso) registrati sulla carta alfanumerica. Le oscillazioni della pressione intracavitaria contrassegnate dalla lettera minuscola sono quelle medesime dei tracciati oscillografici della pressione contraddistinti dalle rispettive lettere maiuscole (l'aumento della pressione corrisponde al tratto ascendente della curva). Le frecce indicano il momento della stimolazione elettrica del nervo abomasale. Nel pneumogramma la inspirazione corrisponde al tratto discendente del tracciato. In E, sezione trasversa del midollo allungato, che mostra la lesione prodotta dalla microelettrólisi (200 μ A; 30 sec) della sede dalla quale è stata effettuata la derivazione microelettrica (colorazione col metodo di Nissi; ingr. 3 \times).

2-7 sec. Dussardier ⁽¹⁾, in esperimenti di stimolazione del N. vago cervicale, ha potuto osservare solo in un caso una latenza della risposta reticolare pari a 1 sec, ma di solito essa è assai maggiore di tale durata; in altre ricerche [Borgatti e Matscher ⁽²⁾] la latenza della risposta del reticolo alla stimolazione faradica del capo centrale del N. abomasale ovvero di quello del N. mandibolare è stata raramente inferiore a 10 sec. Poiché nelle nostre osservazioni la più gran parte (da 2/3 a 11/12) del tempo di latenza della risposta reticolare alla stimolazione del N. abomasale corrisponde alla durata compresa tra l'inizio della stimolazione e la comparsa del *burst* iniziale derivato dal nucleo dorsale del vago, appare chiaro che la porzione di tale nucleo da noi esplorata può essere considerata solo come il centro effettore per l'attività del reticolo.

Il meccanismo che controlla la motilità dei prestomaci deve pertanto essere assai complesso: a questo riguardo, gli esperimenti di Bell e Lawn ⁽³⁾, di Dussardier ⁽¹⁾ e di Andersson, Kitchell e Persson ⁽⁴⁾ richiamano l'attenzione in modo particolare su centri della formazione reticolare bulbare. Nel nucleo dorsale del N. vago convergerebbero gli impulsi dovuti all'attivazione dei centri della formazione reticolare propri a ciascuno dei prestomaci.

(1) M. DUSSARDIER, *Recherches sur le contrôle bulbaire de la motricité gastrique chez les Ruminants*. Thèse de Paris. Paris, Institut National de la Recherche agronomique, 1960, p. 108.

(2) G. BORGATTI e R. MATSCHER, « Arch. Sci. biol. », XL, 365 (1956); « Arch. ital. Biol. », XCVI, 38 (1958).

(3) F. R. BELL a. A. M. LAWN, « J. Physiol. », CXXVIII, 577 (1955).

(4) B. ANDERSSON, R. L. KITCHELL a. N. PERSSON, « Acta physiol. scand. », XLVI, 319 (1959).

Fisiologia. — *Analisi biofisica dei fenomeni elettrici derivabili dal tetto ottico di Lucertola per effetto della stimolazione luminosa* (*).

Nota di PAOLO CREPAX e PIER LUIGI PARMEGGIANI, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Con le presenti ricerche ci siamo proposti di prendere in esame la genesi bioelettrica delle oscillazioni di potenziale che la stimolazione luminosa produce nei lobi ottici di *Lacerta viridis*.

L'intervento preparatorio veniva eseguito in narcosi eterica e consisteva nell'apertura di una breccia nelle parti ossee che ricoprono il tetto ottico. Le parti di tessuto nervoso messe allo scoperto erano poi protette mediante olio di vaselina. Le registrazioni oscillografiche erano iniziate 2-3 h dopo la fine dell'intervento: durante tale tempo e per tutta la durata dell'esperimento l'animale veniva tenuto al buio.

I potenziali elettrici erano derivati col metodo monopolare. L'elettrodo indifferente era costituito da un filo di argento clorurato del diametro di 0,5 mm, la cui estremità era posta sulla superficie cauterizzata dei muscoli della nuca. L'elettrodo critico, quando le derivazioni venivano fatte dalla superficie delle strutture in esame, era un filo d'argento del diametro di 50 μ ; si utilizzava invece un filo di platino del diametro di 20 μ , rivestito fino in prossimità della punta da un sottile strato di vetro, quando si effettuava l'esplorazione profonda dei tessuti.

I potenziali elettrici erano amplificati per mezzo di preamplificatori Grass P4 e rivelati mediante un oscillografo catodico a doppio raggio (Du Mont 322 A); per la registrazione ci siamo serviti di un fotochimografo Grass (mod. C-4 C).

La stimolazione fottica, attuata mediante un fotostimolatore elettronico Kaiser, era unilaterale: la sorgente luminosa, posta a 50 cm circa dall'occhio stimolato, forniva *flashes* della durata di 75 μ sec e di intensità regolabile pari a 0,35-1,58-4,8 megalux.

Gli esami istologici sono stati eseguiti su pezzi fissati in soluzione di formalina al 10 % e inclusi in paraffina; le sezioni seriate erano alternativamente colorate col metodo di Weil e con quello di Nissl.

Conterremo la esposizione dei risultati conseguiti nella descrizione di quei dati che ci sono sembrati di particolare interesse per la interpretazione della genesi bioelettrica dei fenomeni medesimi.

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Bologna. Dei due Autori, P. Crepax è direttore dell'Istituto di Fisiologia generale dell'Università di Urbino e ricercatore presso la Sezione di Bologna del Centro di Neurofisiologia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

Per effetto di uno stimolo fotico (*flash* di 4,8 megalux) si derivano: *a*) dalla superficie della porzione orale del lobo ottico contralaterale rispetto all'occhio stimolato, una risposta contraddistinta da due deflessioni negative seguite da una deflessione positiva; *b*) dalla superficie della porzione aborale dello stesso lobo, una risposta che differisce da quella registrata dalla superficie della porzione orale solo in quanto è costantemente preceduta da una deflessione positiva di scarsa ampiezza; *c*) dalla superficie del lobo ottico ipsilaterale, una oscillazione di potenziale tetrafasica (positiva-negativa-positiva-negativa).

Per quanto concerne il lobo ottico contralaterale rispetto alla sede di stimolazione, la risposta registrabile da punti dell'organo situati a profondità maggiore di 400-600 μ è costituita da una oscillazione di potenziale tetrafasica (positiva-negativa-positiva-negativa), di aspetto simile a quella che si deriva dalla superficie del lobo ottico ipsilaterale.

La origine e il significato dei fenomeni elettrici che si fanno palesi a livello del tetto ottico di Lucertola per effetto della stimolazione luminosa possono esser chiariti mediante un'analisi informata a quei medesimi principi che hanno guidato Buser ⁽¹⁾ nello studio dei fenomeni elettrici evocabili nel tetto di Pesci e Anfi per effetto d'impulsi trasmessi per le vie ottiche. Facciamo presente che Huber e Crosby ⁽²⁾ hanno individuato nel tetto ottico dei Rettili sei strati fondamentali, che gli stessi Autori enumerano, procedendo dalla superficie in profondità, nel modo seguente: 1) *stratum opticum*; 2) *stratum fibrosum et griseum superficiale*; 3) *stratum griseum centrale*; 4) *stratum album centrale*; 5) *stratum griseum periventriculare*; 6) *stratum fibrosum periventriculare*.

Delle particolarità strutturali che contraddistinguono il tetto, rammenteremo in questa sede solo quelle più importanti e più utili per una interpretazione biofisica, necessariamente schematica, dei fenomeni elettrici derivabili dal tetto medesimo per effetto dell'attivazione delle vie ottiche. Lo *stratum opticum* è costituito dalle fibre ottiche, che sono disposte parallelamente alla superficie anatomica dell'organo e che si articolano coi dendriti (sinapsi axodendritiche) delle cellule contenute negli strati sottostanti. Nello *stratum fibrosum et griseum superficiale*, che rappresenta l'area recettrice principale del tetto, si possono distinguere stratificazioni secondarie costituite da raggruppamenti di cellule e di fibre: queste ultime provengono tanto dal tratto ottico quanto dalla decussazione sopraottica e dal talamo (vie talamo-tettali). Negli strati *griseum centrale* e *griseum periventriculare* si notano numerosi neuroni, i cui assoni in gran parte si raccolgono nello *stratum album centrale* e con un decorso parallelo alla superficie dell'organo vanno a costituire le vie efferenti del tetto dirette in senso oro-aborale. Occorre aggiungere che ciascun lobo ottico

(1) P. BUSER, *Analyse des réponses électriques du lobe optique à la stimulation de la voie visuelle chez quelques Vertébrés inférieurs*, Thèse de Paris, Paris, Masson (1955).

(2) G. C. HUBER a. E. C. CROSBY, « J. comp. Neurol. », LVII, 57 (1933).

riceve fibre solo dall'occhio contralaterale [Ariëns Kappers, Huber e Crosby ⁽³⁾, Beccari ⁽⁴⁾, Armstrong ⁽⁵⁾].

Due deflessioni negative costituiscono le componenti principali della risposta del lobo ottico contralaterale, da qualsiasi punto della superficie si effettui la derivazione. La presenza di due o tre componenti presinaptiche nella risposta tettata registrata in Pesci e Anfibî per effetto della stimolazione elettrica del nervo ottico contralaterale è dovuta, secondo le ricerche di Buser ⁽²⁾, alla eterogeneità delle fibre costituenti le vie ottiche: sul fondamento di queste osservazioni si può ammettere che le due deflessioni sopra ricordate siano dovute all'attivazione del tetto in tempi successivi per una duplice salva di impulsi trasmessi da due gruppi di fibre di differente velocità di conduzione.

Molti neuroni del tetto ottico sono disposti in senso radiale rispetto alla superficie dell'organo, essendo il soma e i dendriti basali situati più profondamente dei dendriti apicali. In neuroni di questo tipo si può distinguere un polo somatico profondo e un polo dendritico superficiale. L'arrivo degli impulsi di origine retinica negli strati superficiali (*stratum opticum* e *stratum fibrosum et griseum superficiale*) del lobo provoca l'attivazione del polo dendritico dei neuroni radiali: si genera allora un *sink* a livello dei dendriti apicali, mentre i dendriti basali e il soma cellulare costituiscono un *source*. Nell'aspetto biofisico, ogni singolo neurone attivato genera un dipolo: il complesso dei neuroni attivati, i quali sono disposti in parallelo, porta alla formazione di superfici cariche di elettricità di segno opposto, che coincidono con le superfici mediane dei due strati citoarchitettionici del tetto, nei quali si trovano rispettivamente il polo dendritico e il polo somatico dei neuroni medesimi. La conduzione dell'eccitamento in profondità lungo le propaggini dendritiche dei neuroni radiali provoca una inversione nella distribuzione delle cariche: in superficie si avrà un *source* e in profondità un *sink*.

Il meccanismo illustrato nelle sue linee generali permette di spiegare in modo soddisfacente le caratteristiche della risposta del lobo ottico contralaterale, da qualunque sede superficiale o profonda si effettui la derivazione. L'arrivo degli impulsi nervosi trasmessi dalle fibre ottiche di maggior calibro alla porzione orale del lobo provoca dapprima l'attivazione dei neuroni situati negli strati superficiali e dei dendriti apicali dei neuroni radiali che hanno il soma negli strati più profondi: tale attivazione si rivela con la comparsa della fase ascendente della prima onda negativa della risposta superficiale. È verosimile che anche i potenziali d'azione delle fibre ottiche contribuiscano alla formazione dell'onda medesima, ancorché solo in pochi casi la risposta appaia preceduta da una deflessione positiva di scarsa ampiezza, che segnali l'approssimarsi degli impulsi di origine retinica alla sede di derivazione: è

(3) C. U. ARIËNS KAPPERS, G. C. HUBER a. E. C. CROSBY, *The comparative anatomy of the nervous system of Vertebrates, including Man*, vol. II. New York, MacMillan (1936).

(4) N. BECCARI, *Neurologia comparata anatomo-funzionale dei Vertebrati, compreso l'Uomo*, Firenze, Sansoni (1943).

(5) J. A. ARMSTRONG, « J. Anat. », LXXXIV, 146 (1950).

probabile che il liquido cefalo-rachidiano, presente nel solco che separa il lobo ottico dal polo occipitale degli emisferi cerebrali, agisca da *shunt*.

La depolarizzazione del polo dendritico dei neuroni radiali (*sink*) genera un *source* a livello del soma cellulare e dei dendriti basali nella porzione orale del lobo: la risposta derivata dagli strati profondi pertanto s'inizierà con una

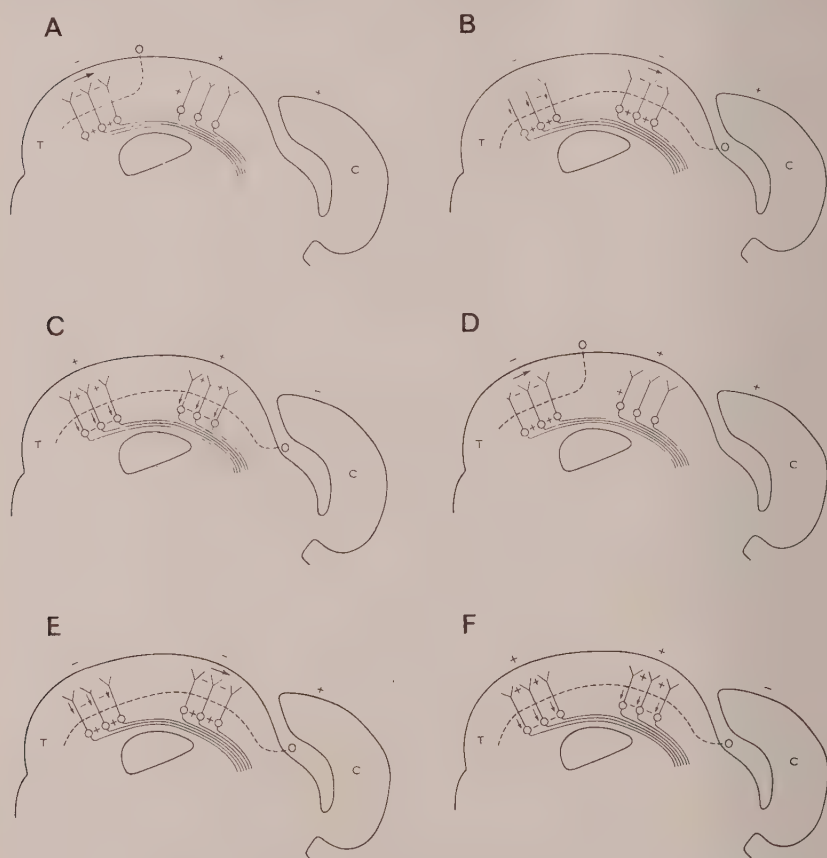


Fig. 1. - Rappresentazione schematica del meccanismo di origine dei principali fenomeni elettrici che si derivano dal lobo ottico contralaterale rispetto all'occhio stimolato per attivazione delle vie ottiche.

Le frecce indicano il segno di propagazione dell'eccitamento e i segni + e - la polarità delle deflessioni derivabili in tempi successivi (A-F) da sedi superficiali e profonde del lobo (T) e dalla superficie dorsale della lamina cerebellare (C); la linea tratteggiata indica lo sviluppo della superficie isopotenziale zero del campo elettrico.

deflessione positiva. D'altra parte l'onda positiva iniziale della risposta derivata dalla superficie della regione aborale del lobo palesa lo stato di *source* che presentano le fibre ottiche nella sede di derivazione rispetto a quel segmento di esse che si trova in sede orale ed è attivo. In questa prima fase dell'attivazione del lobo ottico, la superficie isopotenziale zero del campo elettrico così generato interseca la superficie anatomica dell'organo in corrispondenza del suo terzo medio (fig. 1 A); risultano negativi gli strati superficiali della por-

zione orale del lobo che per prima ha ricevuto gli impulsi di origine retinica, mentre risultano positive tutte le porzioni dell'organo e del tronco dell'encefalo che si trovano dall'altra parte della superficie isopotenziale zero. Il confronto fra l'onda positiva iniziale della risposta superficiale della porzione aborale del lobo ottico e quella della risposta profonda della porzione orale, permette di rilevare che la prima è molto meno ampia della seconda. Si può spiegare questo fatto tenendo presente che, pur prescindendo dall'effetto che sull'ampiezza della oscillazione di potenziale ha la densità degli elementi attivi, la conduzione dell'eccitamento avviene con maggiore rapidità in senso tangenziale, tramite le fibre ottiche, che in senso radiale, tramite i tronchi dendritici [cfr. Buser ⁽¹⁾]: la maggior velocità di conduzione in sistemi di fibre eterogenee importa una più grande dispersione spaziale dei punti di *sink*.

Successivamente gli impulsi trasmessi dalle fibre ottiche attivano anche la porzione aborale del lobo: nel tracciato derivato da tale sede si osserva quindi la comparsa della fase ascendente della prima onda negativa della risposta (fig. 1 B). Dapprima in corrispondenza della porzione orale del lobo e poi di quella aborale, l'attività si propaga agli strati profondi: il polo somatico dei neuroni radiali si trova così in stato di *sink* rispetto al polo dendritico che va ripolarizzandosi (*source*). In superficie tale fenomeno si rende manifesto con la comparsa della fase discendente della prima onda negativa della risposta; in profondità, l'onda positiva iniziale è seguita dalla fase ascendente della prima onda negativa della risposta derivata da questa sede. La superficie isopotenziale zero del campo elettrico generato, interseca allora quella anatomica del lobo ottico dietro la porzione aborale di quest'ultimo: mentre gli strati superficiali del lobo risultano positivi, tutte le porzioni dell'organo e del tronco dell'encefalo situate dall'altra parte della superficie isopotenziale zero risultano negative (fig. 1 C). La ripolarizzazione del soma e dei dendriti basali è poi espressa dalla fase discendente della prima onda negativa della risposta derivata dagli strati profondi.

L'arrivo degli impulsi nervosi trasmessi dalle fibre ottiche di minor calibro provoca la ripetizione dei fenomeni elettrici già descritti; per brevità rimandiamo alla fig. 1 D-F.

Sul fondamento del meccanismo esposto si può anche affermare che dal lobo ottico ipsilaterale rispetto all'occhio stimolato si possono derivare le oscillazioni di potenziale che si generano negli strati profondi del lobo ottico contralaterale, in quanto la struttura considerata si trova sempre, rispetto alla superficie isopotenziale zero, dalla stessa parte degli strati profondi del lobo attivo.

Fisiologia. — *Elettromiografia del diaframma durante apnea volontaria: sua applicazione allo studio del controllo della respirazione* (*) (**). Nota di EMILIO AGOSTONI, presentata (***) dal Socio R. MARGARIA.

Nonostante i numerosi studi sull'apnea volontaria intesi a chiarire il controllo della respirazione, l'attività dei singoli muscoli respiratori in tale condizione non è nota. È comune esperienza tuttavia l'avvertire, dopo un certo periodo di apnea, movimenti toraco-addominali referibili ad una contrazione del diaframma. Si è perciò studiata l'attività elettrica del diaframma durante l'apnea volontaria. Si è usato una derivazione bipolare per via esofagea come precedentemente descritto (Agostoni e coll. 1960; Agostoni 1962). Il soggetto eseguiva l'apnea dopo una normale espirazione, successiva a modica iperventilazione, o dopo una espirazione di 800 ml successiva ad una inspirazione massima. Gli esperimenti sono stati eseguiti su 2 soggetti.

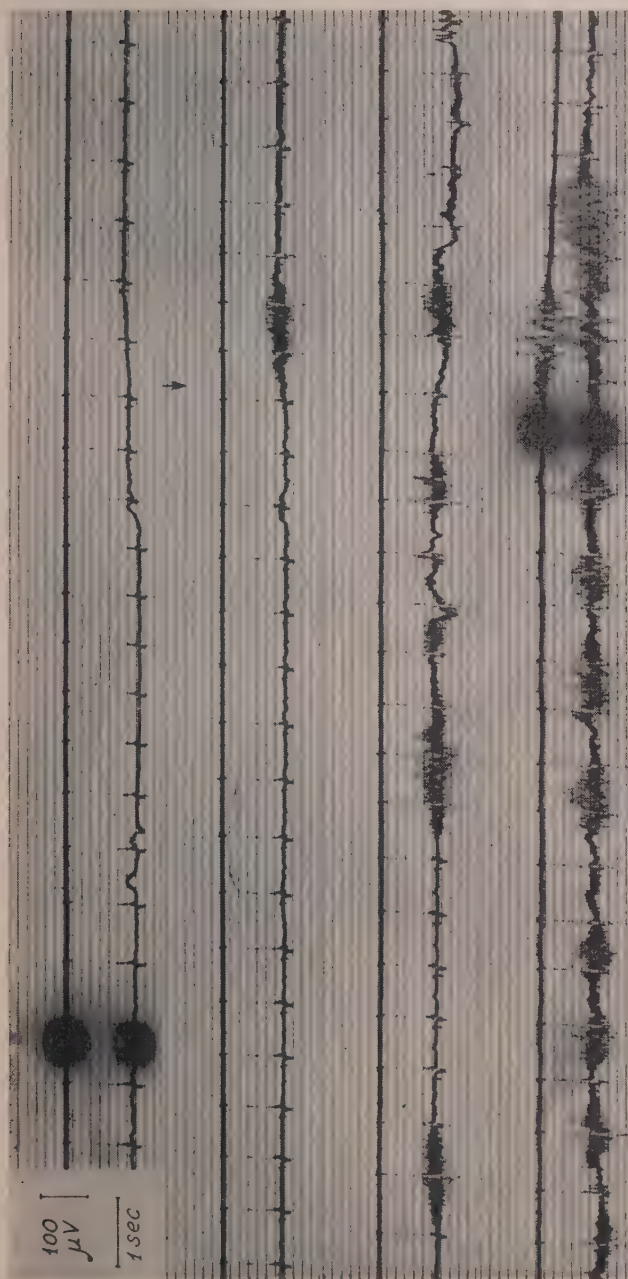
Dopo un periodo di apnea, più o meno lungo, in cui l'attività del diaframma è nulla (a volte è presente una attività tonica appena rilevabile) compare una scarica diaframmatica cui ne seguono numerose altre a ritmo crescente fino al *breaking point* (fig. 1). Nell'ultima parte le scariche si sovrappongono ad una marcata attività tonica. L'attività dei muscoli addominali (obliquo esterno), rilevata mediante elettrodi in superficie, è nulla durante tutto il periodo di apnea (fig. 1). Questi risultati indicano che: *a*) una inibizione centrale dell'atto respiratorio (non necessariamente del centro) ha luogo solo fino a che lo stimolo, presumibilmente chimico, alla respirazione raggiunge un certo valore, al quale si ha una marcata contrazione del diaframma; *b*) l'azione meccanica di questa attività diaframmatica non è impedita da una simultanea attività degli antagonisti, ma dalla chiusura volontaria delle vie aeree: questo è confermato dal fatto che la pressione intratoracica diminuisce nettamente in corrispondenza dell'attività del diaframma.

La netta comparsa della prima scarica diaframmatica suggerisce che l'elettromiografia del diaframma durante l'apnea volontaria potrebbe essere un utile indice per lo studio del controllo della respirazione in condizioni fisiologiche. A questo proposito lo studio dell'attività diaframmatica offre delle caratteristiche vantaggiose: infatti *a*) il diaframma è il principale muscolo inspiratorio; *b*) esso non ha una attività posturale per riflessi tonici del collo o del labirinto (Massion et al. 1960), e *c*) la sua attività elettrica non è mascherata da quella di altri muscoli.

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Questo lavoro è stato in parte eseguito con il contributo del Grant RF 15 del U. S. Public Health Service.

(***) Nella seduta del 9 dicembre 1961.



Attività elettrica del diaframma (tracciato inferiore) e dello obliquo esterno dell'addome (tracciato superiore) durante apnea volontaria.

I segnali luminosi indicano l'inizio e la fine dell'apnea. Prima di iniziare l'apnea, il soggetto ha inspirato massimalmente e quindi espirato 800 ml. La pressione di CO_2 nell'aria alveolare allo inizio dell'apnea era 32 mm Hg. La freccia indica la prima scarica del diaframma. Al *breathing point* il soggetto espira rapidamente (attività dell'obliquo esterno) e quindi inspira profondamente. La pressione di CO_2 nell'aria alveolare alla fine dell'apnea era 48,5 mm Hg.

Si è perciò determinata la pressione del CO_2 nell'aria alveolare (P_{ACO_2}) subito dopo la comparsa della prima scarica diaframmatica. In questo istante il soggetto veniva invitato ad espirare e la P_{ACO_2} veniva determinata mediante un CO_2 -metro a raggi infrarossi e registrata.

Per uno stesso tipo di prova (ugual volume polmonare, ugual valore di P_{ACO_2} iniziale, uguale composizione del gas respirato) il valore di P_{ACO_2} quale si può ottenere dopo circa 3 sec dalla comparsa della prima scarica diaframmatica è notevolmente costante: la deviazione standard della media di tre prove successive su uno stesso soggetto è sempre risultata uguale o inferiore a $\pm 0,4$ mm Hg.

La notevole riproducibilità dei dati quali si ottengono con la procedura descritta, fa ritenere che questa possa essere utilizzata per lo studio del controllo della respirazione in condizioni fisiologiche. A questo fine sarebbe più utile conoscere la pressione del CO_2 nel centro respiratorio, o almeno la pressione del CO_2 nel sangue arterioso (P_{aCO_2}) a livello dei chemocettori o del centro al momento della ripresa dell'attività diaframmatica: P_{ACO_2} è infatti solo un indice indiretto. Se tuttavia si presuppone che a livello dei capillari polmonari si raggiunga un equilibrio tra la pressione di CO_2 nella fase gassosa e nella fase sanguigna, il valore di P_{aCO_2} può essere ottenuto senza ricorrere ad una puntura arteriosa: basterà infatti determinare la curva P_{ACO_2} - tempo di apnea per ogni tipo di prova, e tener conto del tempo di circolo dal polmone ai chemocettori.

BIBLIOGRAFIA.

- E. AGOSTONI, G. SANT'AMBROGIO e H. DEL PORTILLO CARRASCO, « J. Appl. Physiol. », 15, 1093 (1960).
E. AGOSTONI, « J. Appl. Physiol. », in corso di pubblicazione.
J. MASSION, M. MOULDERS e J. COLLE, « Arch. Intern. Physiol. », 68, 314 (1960).

Biologia. — *Nuovi risultati di esperimenti di trapianto nella regione anteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo* (*). Nota di ELVEZIO GHIRARDELLI, presentata (**) dal Socio U. D'ANCONA.

In una precedente comunicazione (Ghirardelli⁽¹⁾) avevo dato notizia dei primi risultati di esperimenti di trapianto di tasselli di mesoderma, dal tratto caudale del territorio presuntivo della cresta genitale di un embrione di *Bufo bufo*, a quello cefalico di un altro. Tali trapianti omoplastici vennero eseguiti dal solo lato sinistro del corpo dell'embrione, in uno stadio immediatamente successivo a quello di bottone caudale (stadi III₂–III₄ secondo Cambar e Gipouloux), quando le cellule germinali primordiali non erano ancora migrate dall'entoderma al mesoderma; l'esame istologico venne effettuato in fasi non molto progredite dello sviluppo della larva (al massimo, stadio IV₉).

Fu allora possibile dimostrare che il pezzo caudale di mesoderma genitale presuntivo, trapiantato nella sede dell'originario tratto cefalico, non altera l'instaurarsi del normale gradiente cefalo-caudale di affollamento degli elementi germinali, che in maggior numero si addensano nel tratto anteriore della cresta genitale in corrispondenza del quale si forma l'organo di Bidder.

Negli esemplari in questione l'abbozzo dell'organo di Bidder è riconoscibile in primo luogo per il modo caratteristico con il quale le cellule germinali si affollano in un tratto relativamente breve di cresta genitale; ma inoltre i gonociti bidderiani ben presto assumono un aspetto peculiare, perché cominciano a presentare gli stadi sinaptici della profase della prima divisione maturativa ovocitaria o il caratteristico accrescimento della « ovogenesi abbreviata ». Tuttavia non sempre, nei più giovani girini, i gonociti bidderiani si possono distinguere in modo sicuro, per tali caratteri, dalle altre cellule germinali più indifferenziate; queste abitualmente si trovano nelle gonadi propriamente dette, ma negli esemplari operati sono pure contenute in brevi tratti o piccoli noduli di cresta genitale collocati anteriormente all'organo di Bidder dal lato del trapianto (fig. 1). A proposito di queste ultime cellule non avevo potuto stabilire se esse fossero o meno destinate a diventare parte integrante dell'organo di Bidder e ciò a causa dello stadio di sviluppo relativamente precoce in cui gli esemplari in questione vennero fissati.

Esperimenti condotti in un tempo successivo mi consentono ora di anticipare alcuni nuovi risultati, che appunto si riferiscono al destino di questi tratti di cresta genitale che si trovano cefalicamente rispetto all'organo di Bidder.

(*) Istituto di Zoologia della Università di Bologna diretto dal prof. E. Vannini. Indagine eseguita con un contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) E. GHIRARDELLI, *Alcuni esperimenti di asportazione e di trapianto nella regione genitale di embrioni di Bufo bufo*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », vol. XXX (2), pp. 284–291 (1961).

Mi limiterò a descrivere il caso di un esemplare fissato allo stadio IV₁₀, che era stato operato nella maniera precedentemente descritta. In esso (ancora lontano dalla fine della metamorfosi) la gonade e l'organo di Bidder erano già perfettamente sviluppati e ben riconoscibili. Però mentre nell'organo di Bidder

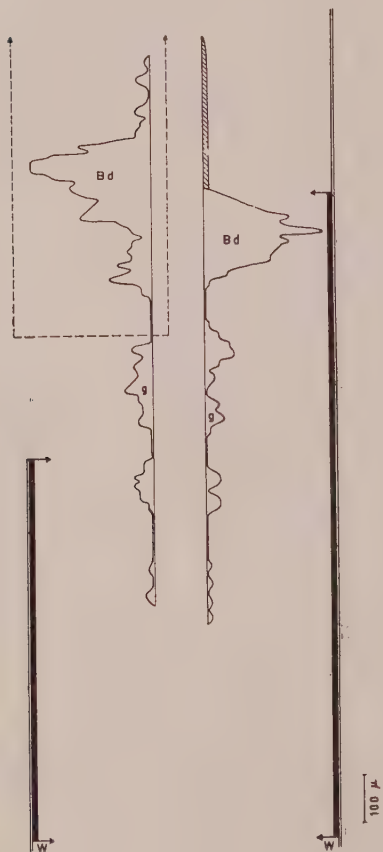


Fig. 1. - Ricostruzione semidiagrammatica delle creste genitali di un esemplare di *Bufo bufo* fissato allo stadio IV₆. La ricostruzione è stata ottenuta riportando ai livelli corrispondenti alle singole sezioni il numero di cellule germinali contato in ciascuna di esse. *Bd*, organo di Bidder; *g*, gonade; *W*, dotto di Wolff. La linea scura compresa fra due frecce indica l'estensione del mesonefro. A sinistra, in alto, la porzione compresa fra linee tratteggiate indica approssimativamente la regione interessata dal trapianto. La superficie tratteggiata che si trova anteriormente al Bidder destro rappresenta la parte pre-genitale sterile della cresta genitale.

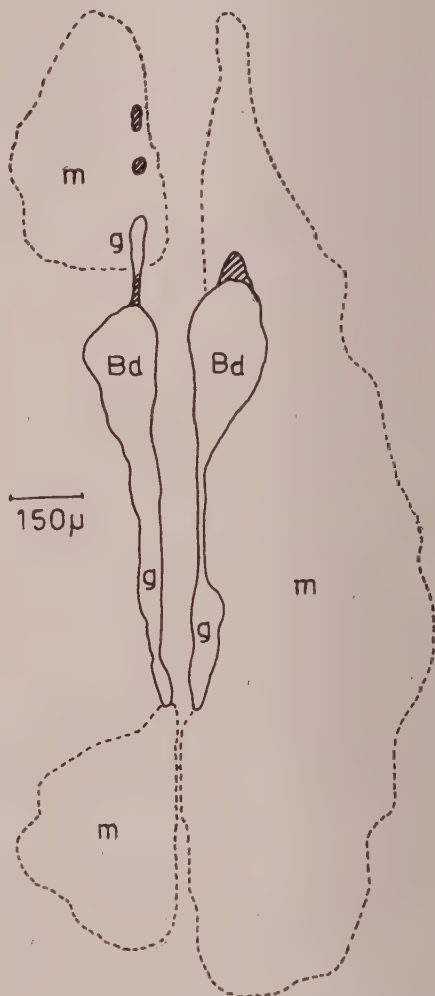


Fig. 2. - Ricostruzione in proiezione frontale dell'apparato urogenitale del girino di *Bufo bufo* descritto nel testo. *Bd*, organo di Bidder; *g*, gonade; *m*, mesonefro. Le parti tratteggiate corrispondono alle regioni sterili delle creste genitali nelle quali non vi sono gonociti.

già esistevano ovociti, non era possibile precisare il sesso della gonade propriamente detta, la quale conteneva gonociti ancora sessualmente indifferenti; infatti è noto che in *Bufo* il differenziamento sessuale si ha solo al termine della metamorfosi.

La fig. 2 è la ricostruzione in proiezione frontale delle gonadi, degli organi di Bidder e dei mesonefri dei due lati del corpo dell'esemplare suddetto. A destra è rappresentato il lato non operato, a sinistra quello operato. In corrispondenza del lato sano si nota che la gonade propriamente detta, l'organo di Bidder ed il mesonefro si sono sviluppati in modo del tutto normale. Diversa è invece la situazione a sinistra. Qui il mesonefro presenta un lobo posteriore in corrispondenza del quale all'esame istologico si nota una marcata idronefrosi; esso si può considerare derivato dal pezzo del territorio mesonefrogeno rimasto *in situ* dopo l'asportazione del tassello anteriore. Nella regione cefalica, sede del trapianto, vi è un altro lobo mesonefrico nel quale la parte non differenziata ed il tessuto interrenale prevalgono sui tubuli renali. Nel tratto intermedio fra i due lobi mancano sia il mesonefro che i dotti di Wolff. È invece normale nel suo complesso lo sviluppo della gonade e dell'organo di Bidder, anche se questo appare un poco più corto che dal lato sano.

Interessante è il reperto di un certo numero di elementi germinali, che non hanno caratteri di gonociti bidderiani e che si addensano in un piccolo nodulo posto cefalicamente rispetto all'organo di Bidder; essi appaiono simili a giovani ovogoni o meglio ai gonociti non ancora differenziati della gonade propriamente detta. Tale piccolo tratto di cresta genitale è unito all'organo di Bidder da un breve peduncolo, che corrisponde al tratto pregenitale sterile del lato destro. È questa dunque una gonade ridotta, che in parte si trova all'altezza del lobo cefalico del mesonefro e che ancora più cefalicamente si prolunga in due noduli, formati da un tessuto mostrante tutte le caratteristiche dello stroma di una gonade sterile non colonizzata da elementi germinali. La localizzazione topografica di queste formazioni fa ritenere che esse, insieme al lobo anteriore del mesonefro ed all'organo di Bidder, si siano sviluppate in seno al tassello trapiantato.

Vediamo ora quali deduzioni si possono trarre dai risultati descritti, collegandoli con quelli di esperimenti precedenti. Mi riferisco specialmente a quanto avviene, quando (con un'operazione inversa rispetto a quella ora descritta) un tratto cefalico di mesoderma genitale venga trapiantato nella regione caudale della cresta genitale presuntiva. In tali casi si è visto chiaramente che il mesoderma trapiantato induce la formazione di un secondo organo di Bidder, retrostante a quello che si sviluppa normalmente nella sua sede anteriore abituale e da questo nettamente separato (Ghirardelli ⁽²⁾) oppure con questo intimamente fuso (Ghirardelli ⁽³⁾).

(2) E. GHIRARDELLI, *Risultati di esperimenti di trapianto nella regione posteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », vol. XXX, fasc. 3-4, pp. 152-157 (1961).

(3) E. GHIRARDELLI, *Ulteriori risultati di esperimenti di asportazione e di trapianto nella regione genitale in embrioni di Bufo bufo*, « Boll. Zool. », vol. XXVIII (2), pp. 389-395 (1961).

Dai risultati degli esperimenti testé citati e di altri ancora ^(4,5,6) parve logico concludere che due sono i fattori della morfogenesi dell'abbozzo genitale in *Bufo bufo* e del suo differenziamento in un organo di Bidder cefalico ed una gonade caudale (Ghirardelli ^(2,3)). Il primo di essi, come è stato più volte dimostrato ^(1,2,3,4,5,6), è un gradiente di affollamento precoce degli elementi germinali, decrescente in senso cefalo-caudale. Tale gradiente non è modificato nemmeno quando la porzione cefalica del mesoderma genitale presuntivo viene sostituita da un tratto posteriore del mesoderma stesso; in alcuni casi, anzi, sembra che il detto gradiente, almeno in un primo tempo, venga alquanto accentuato, tanto che l'abbozzo dell'organo di Bidder sul lato operato può apparire più voluminoso che non di norma (fig. 1). Il secondo fattore della morfogenesi è legato ad una attività induttrice, in senso bidderiano, esercitata dal tratto anteriore del mesoderma genitale, attività che non cessa nemmeno quando tale tratto venga trapiantato in sede ectopica.

Era stata prospettata l'ipotesi che detta attività induttrice potesse esprimersi sotto forma di un campo morfogenetico a gradiente (Ghirardelli ^(2,3)); sembra ora che l'ipotesi possa trovare una conferma. Infatti, il tratto posteriore di mesoderma genitale non è, come era parso in un primo tempo (Ghirardelli ⁽¹⁾), del tutto privo di capacità induttrici: una certa attitudine di questo mesoderma ad indurre la formazione di una gonade propriamente detta, è dimostrata dalla presenza del piccolo corpo genitale posto cranialmente rispetto all'organo di Bidder. Si tratta però di una minuscola gonade con pochi gonociti e nella quale prevale lo stroma sterile, anche questo sotto forma di noduli rudimentali.

Lungo il mesoderma generatore della cresta genitale vi sono dunque potenzialità bidderiane che vanno decrescendo in direzione cefalo-caudale; nella parte caudale della cresta genitale esse si riducono, sostituite dalla capacità di indurre soltanto la formazione della gonade propriamente detta. La cresta genitale possiede tuttavia ampie capacità autoregolative, come hanno dimostrato le esperienze di semplice asportazione di tratti anteriori o posteriori (Vannini e Reggiani ⁽⁴⁾, Vannini e Ghirardelli ^(5,6), Vannini ⁽⁷⁾). Per di più, a proposito dell'esperimento descritto in questa nota, bisogna rilevare che in corrispondenza del tratto trapiantato non si sviluppa una gonade normale, ma solo un rudimento di essa, mentre normali sono l'organo di Bidder e la gonade propriamente detta ad esso retrostanti. Questo accade perché,

(4) E. VANNINI e M. P. REGGIANI, *Primi risultati di esperimenti di asportazione parziale dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo*, « Arch. Ital. Anat. Embr. », vol. LXIV, pp. 301-317 (1959).

(5) E. VANNINI ed E. GHIRARDELLI, *Esperimenti di asportazione parziale dell'abbozzo genitale presuntivo in embrioni di Bufo bufo*, « Boll. Zool. », vol. XXVI (2), pp. 515-522 (1959).

(6) E. VANNINI ed E. GHIRARDELLI, *Sui fenomeni regolativi dell'abbozzo genitale in embrioni di Bufo bufo dopo asportazione del territorio presuntivo dell'organo di Bidder*, « Rend. Accad. Naz. Lincei », vol. XXX (1), pp. 107-111 (1961).

(7) E. VANNINI, *Esperimenti sul differenziamento regionale della gonade in embrioni e larve di Bufo*, « Rend. Accad. Sc. Ist. Bologna », vol. IX (1), in corso di stampa (1962).

evidentemente, il fattore « gradiente di affollamento » degli elementi germinali è preminente sul fattore « azione induttrice » del territorio mesodermico e, pertanto, può manifestare il proprio effetto anche in corrispondenza di un tratto abnorme di mesoderma genitale.

Ne conseguè che, negli esperimenti qui descritti, gli elementi germinali tendono comunque fin dall'inizio della loro migrazione a distribuirsi in maggior numero nella parte cefalica della cresta genitale, inducendo questa regione a differenziarsi in un organo di Bidder. Un piccolo numero di elementi germinali sfugge però a questo comportamento e risente invece dell'azione induttrice del territorio mesodermico trapiantato; che questa sia in qualche modo diversa da quella esercitata dal normale tratto anteriore del mesoderma genitale, mi pare sufficientemente provato dalla sua sia pur limitata capacità induttrice in senso gonadico.

Quando un tratto anteriore del mesoderma genitale viene trapiantato posteriormente, la sua azione induttrice in senso bidderiano si somma al gradiente di affollamento degli elementi germinali che, in condizioni sperimentali, può manifestarsi anche in regioni abbastanza caudali della cresta ^(4,5,6).

Insomma, il gradiente di affollamento degli elementi germinali, più intenso cefalicamente e l'azione bidderizzante del tratto anteriore del mesoderma genitale, associati, nello sviluppo normale, danno un organo di Bidder; questo però può svilupparsi più caudalmente che non di norma sotto l'azione induttrice del tratto cefalico del mesoderma genitale presuntivo, quando esso venga trapiantato caudalmente, perché in virtù di tale azione induttrice si accumulano e si moltiplicano molti elementi germinali in una sede della cresta genitale, che normalmente dovrebbe averne pochi e pertanto sarebbe destinata a svilupparsi in una gonade propriamente detta.

In conclusione: due fattori regolano la formazione del complesso Bidder-gonade negli embrioni e nei girini di *Bufo bufo*. Quello di essi che appare preminente è il gradiente di affollamento, decrescente in senso cefalo-caudale, delle cellule germinali primordiali che in stadi precoci di sviluppo migrano nella cresta genitale. L'altro fattore è costituito da una azione induttrice, esercitata dal territorio mesodermico cefalico o caudale, in cui migrano tali elementi germinali; le potenzialità di questa azione induttrice sono esse pure distribuite secondo un campo morfogenetico a gradiente. In condizioni normali, i due fattori si sovrappongono ed agiscono in maniera concordante; in condizioni sperimentali, invece, essi sono stati dissociati, per cui sono apparse dimostrate sia l'azione bidderizzante del mesoderma genitale cefalico, sia la potenzialità di quello caudale di dare origine alla gonade propriamente detta. Queste azioni induttrici del mesoderma, in condizioni naturali, restano mascherate dal precoce instaurarsi del gradiente di affollamento degli elementi germinali,

Biologia. — *Le cause dell'evoluzione.* Nota di GIOVANNI BLANDINO, presentata (*) dal Corrisp. G. COLOSI.

In due miei precedenti scritti ⁽¹⁾ penso di aver dimostrato che i fenomeni vitali non possono esser dovuti a fattori fondamentalmente casuali; ho presentato questa dimostrazione in due forme che conducono alle due seguenti conclusioni:

1) L'esistenza in un dato momento di una struttura qualsiasi avente il grado di regolarità posseduto dalle strutture viventi ha nella ipotesi casuale una probabilità enormemente piccola; inoltre questa probabilità non varia se si suppone che quella struttura si formi immediatamente da materia inorganizzata oppure che si formi in modo graduale (*Principio di invarianza delle probabilità*).

2) La realizzazione di un « vivente » (intendendo con questo termine non solamente una struttura regolare, ma una struttura regolare dotata almeno di leggi tali per cui con alta frequenza si formi, permanga e si riproduca) richiede leggi altamente preferenziali, leggi che nella grande maggioranza degli universi casuali teoricamente possibili non esistono (*Principio di impossibilità*) ⁽²⁾.

La prima forma di dimostrazione riguarda perciò una struttura regolare, in genere invece la seconda riguarda specificatamente un vivente. Sinteticamente la conclusione è questa: in un universo casuale medio la formazione di una struttura altamente regolare è possibile, sebbene enormemente improbabile per ogni via; invece la realizzazione di un vivente è semplicemente impossibile.

Le dimostrazioni da me date non sono altro che forme un po' più particolareggiate dell'argomentazione generale e spessissimo presentata da filosofi e da scienziati che « non si possono attribuire al caso fenomeni così regolari quali i viventi » ⁽³⁾.

Avendo premesso ciò, nella presente Nota esporrò alcune idee soprattutto riguardo ai fattori *direzionali* della evoluzione. Seguendo l'esempio di alcuni

(*) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) *Problemi e dottrine di Biologia teorica*. Ed. Minerva Medica, Torino, 1960, specialmente alle pp. 220-231 e 245-246; *Osservazioni critiche sul neo-darwinismo*, in « Rend. Acc. Naz. Lincei », Sc. fis. mat. e nat., vol. XXX, giugno 1961, pp. 960-967.

(2) Uso queste espressioni, Principio di invarianza delle probabilità e Principio di impossibilità, perché ho spesso dovuto costatare quanto sia comodo nella discussione avere una espressione breve per indicare una proposizione lunga e complessa.

(3) In questo generalissimo argomento vanno comprese tutte le regolarità morfologiche, dinamico-evolutive e funzionali dei viventi. (Per esempio anche la regolarità dei parallelismi evoluti messi in luce da Colosi, Vavilov ed altri).

genetisti, tra cui G. Montalenti, come schema di esposizione userò quello fornito dalla legge di Hardy e Weinberg ⁽⁴⁾.

La legge di Hardy e Weinberg è la legge della fissità, della costanza del patrimonio genico di una popolazione; essa ha quattro condizioni esplicite ed un presupposto implicito. Cioè: presupposta la possibilità e l'esistenza di almeno una specie di viventi, in una popolazione panmixtica le frequenze iniziali di due alleli A e B rimangono immutate nelle successive generazioni se si verificano le quattro seguenti condizioni: 1° assenza di mutabilità differenziale, 2° assenza di vitalità differenziale tra i tre genotipi AA, AB, BB, 3° popolazione indefinitamente numerosa, 4° assenza di migrazione differenziale.

Affinché l'evoluzione possa aver luogo sono necessarie l'esistenza di presupposti più ampi e la non realizzazione di almeno qualcuna delle quattro condizioni.

PRESUPPOSTI DELL'EVOLUZIONE.

1) Possibilità di esistenza di varie specie di viventi, cioè di viventi con caratteristiche morfologiche e funzionali diverse.

2) Possibilità di passaggio da una forma vivente ad un'altra vicina, cioè possibilità di mutazioni *vitali* degli elementi ereditari.

3) Le mutazioni vitali possibili debbono avere una frequenza non bassissima ma relativamente alta, in modo tale da potersi realizzare nei tempi disponibili nella scala geologica.

Questi presupposti sono inconciliabili con l'ipotesi casuale, poiché in tale ipotesi non sono possibili né viventi, né, quindi, mutazioni vitali ⁽⁵⁾; essi perciò richiedono cause interne orientate cioè leggi preferenziali, le quali sono le *cause fondamentali della possibilità di esistenza della vita e della evoluzione*.

FATTORI DIREZIONALI DELL'EVOLUZIONE.

La legge di Hardy e Weinberg ha quattro condizioni: i fattori che ad esse si oppongono costituiscono altrettanti fattori direzionali di evoluzione. La ragione per cui li chiamo fattori *direzionali* è questa: indichiamo con P^- e P^+ due popolazioni trasformabili l'una nell'altra e diversificantisi perché in P^- un certo gene (o plasmagene) ha una frequenza minore che in P^+ ; la trasformazione può avvenire in ambedue le direzioni inverse (meglio sarebbe

(4) Per ragioni di ordine nell'esposizione ripeterò anche alcune cose del tutto comuni

(5) Se poi in un dato universo ponessimo leggi preferenziali per cui fosse possibile l'esistenza di una specie vivente con un certo ambito di mutazioni vitali circostanti, sarebbe estremamente improbabile che casualmente fossero possibili altre mutazioni vitali oltre quelle poste in partenza.

dire: nei due *sensi* inversi); orbene i fattori *direzionali* determinano la direzione (o il senso) della trasformazione.

Non sembra che possano esistere altri fattori direzionali oltre quei quattro.

1° fattore direzionale: la mutabilità differenziale.

Questo fattore consiste nel fatto che il numero delle mutazioni nel senso $A \rightarrow B$ è diverso dal numero di mutazioni nel senso $B \rightarrow A$. La mutabilità differenziale non coincide esattamente con la velocità differenziale di mutazione, cioè con la differenza tra le velocità di mutazione nei due sensi inversi. È chiaro che l'influsso sulla velocità dell'evoluzione è tanto maggiore quanto maggiore è la velocità differenziale di mutazione. La mutabilità differenziale, anche se risultasse che non è fattore direzionale principale dell'evoluzione, tuttavia è certo un fattore necessario⁽⁶⁾ poiché senza mutabilità differenziale non c'è insorgenza di mutazioni nuove, cioè non viene fornito il materiale primo su cui possano poi agire gli altri fattori direzionali.

Le mutazioni vengono distinte in: geniche, cromosomiche e genomiche; mi riferirò soprattutto alle prime sebbene anche le altre si devono esser certo verificate spesso nell'evoluzione. Le mutazioni geniche, in base alla loro origine, possono ulteriormente venir distinte (sebbene in modo non netto) in: *mutazioni primarie e mutazioni secondarie o indotte*.

1) *Mutazioni primarie*. - Sono quelle mutazioni dovute originariamente a cause interne alla molecola stessa del gene, combinatamente all'influsso di un complesso di agenti fisici (radiazioni, agitazione termica, ecc.). In queste mutazioni, essendo fenomeni complessi, intervengono effetti casuali di risultanza e di esse si può perciò determinare solo la frequenza *statistica* di realizzazione.

2) *Mutazioni secondarie o indotte*. - Intendo con questo termine le mutazioni indotte da altri fattori biologici. Possono essere:

a) *Indotte dal soma* dell'organismo (unicellulare o pluricellulare). Queste mutazioni possono essere adattive oppure no, possono essere omologhe oppure no (cioè possono determinare modificazioni somatiche uguali a quelle da cui esse stesse sono state indotte oppure no). Le mutazioni geniche lamarckiane sarebbero appunto mutazioni indotte dal soma, adattive ed omologhe.

b) *Indotte da altri geni*. - Un caso particolare di queste mutazioni sarebbe costituito da quelle indotte dall'altro allele nel cromosoma corrispondente. In questa ultima ipotesi per la diffusione di una data mutazione verrebbe ad avere una enorme importanza la gamia, provocando una specie di reazione a catena.

c) *Indotte da sostanze prodotte da altri viventi*. - Per esempio si potrebbe pensare che lo sviluppo dell'apparato boccale dei lepidotteri possa essere stato determinato da mutazioni indotte da sostanze contenute nei

(6) Tralascio di considerare la teoria di Lotsy della eternità dei geni e della evoluzione per sola ibridazione.

fiori di alcune fanerogame. In questo modo vi sarebbe stata una interdipendenza tra l'evoluzione dei lepidotteri e quella delle fanerogame.

Dati sperimentali sulla mutabilità differenziale.

Tra le mutazioni di fatto costatate (sia spontanee, sia artificiali) la grande maggioranza è patologica; quelle vitali, che sono le uniche a poter avere una importanza evolutiva, sono in netta minoranza ⁽⁷⁾. Tuttavia la vera difficoltà contro l'importanza del I° fattore direzionale è il fatto che, per quanto finora è stato osservato, la frequenza con cui si verificano le mutazioni (sia vitali, sia patologiche) è in genere molto bassa e quindi la velocità differenziale di mutazione nei due sensi è anch'essa molto bassa, anche se, come è prevedibile, non è quasi mai nulla. Solo qualche studioso, come Goldschmidt, afferma di aver costatato mutazioni in massa.

Riguardo alla reale esistenza dei vari tipi possibili di mutazioni, le mutazioni primarie sono un fatto fuori di discussione. Quanto alle mutazioni indotte, quelle indotte dal soma non risulta che siano state mai costatate. Esistono invece alcuni dati sperimentali, estremamente interessanti anche se scarsi di numero, a favore delle mutazioni indotte da altri geni. Per esempio Demerec (1929, sgg.), Rhoades (1936, sgg.) e altri avrebbero messo in evidenza l'esistenza di alcuni geni che influenzano altamente la frequenza di mutabilità di altri geni, anche posti in altri cromosomi. Anche alcune mutazioni cromosomiche (di traslocazione e di inversione) determinano una notevole instabilità di certi geni. Però, per quanto mi consta, non è stato notato alcun caso di un gene mutato che determini la medesima mutazione nell'altro allele.

(7) Spesso viene affermato come un dato di costatazione sperimentale che « le mutazioni sono a caso, non sono orientate, non sono seriate ». Analizziamo alcuni dei sensi attribuibili a queste affermazioni.

« Le mutazioni sono a caso ». — Ciò è esatto nel senso, già sopra indicato, che esse sono fenomeni complessi e perciò vi intervengono effetti casuali di risultanza. L'affermazione è però del tutto errata se si vuole intendere che tra le mutazioni da un medesimo gene la frequenza di quelle vitali rispetto a quelle non-vitali è uguale alla frequenza che si dovrebbe avere in un regime di equiprobabilità di tutte le strutture teoricamente possibili. In tale regime le mutazioni vitali avrebbero probabilità nulla; se di fatto la loro probabilità è maggiore di zero, ciò significa che esistono leggi nettamente preferenziali in loro favore. Se poi la probabilità delle mutazioni vitali, anzi delle mutazioni vitali favorevoli, è dell'ordine di $1/10^3$ (come sembra da alcune statistiche) ciò significa che la probabilità delle mutazioni vitali è relativamente altissima. Quindi le mutazioni, pur presentando nella loro realizzazione aspetti casuali e deviazioni patologiche, sono tuttavia statisticamente orientate in modo nettissimo verso la formazione di genomi vitali.

« Le mutazioni non sono seriate ». — È vero che le mutazioni a cui va incontro il medesimo gene generalmente non sono progressive in un medesimo senso. Ma se c'è stata evoluzione e se, almeno in certi tratti, è stata progressiva in una medesima direzione (ortogenetica), si devono essere verificate mutazioni « seriate » nel senso che si devono essere verificate « mutazioni successive con notevole frequenza statistica nella medesima direzione » (anche se nello stesso periodo si sono verificate nei medesimi loci di altri individui molte mutazioni patologiche o anche vitali ma deviate, che poi sono state gradatamente eliminate). La parola « notevole » è da intendersi nel senso del 3° presupposto dell'evoluzione.

Per le mutazioni indotte da sostanze prodotte da altri viventi si possono, in qualche modo, portare come esempi i fenomeni di trasformazione nei batteri; tali fenomeni, però, forse non hanno nessuna funzione di interdipendenza evolutiva.

Nel complesso si deve concludere che i dati sperimentali non ci permettono di affermare, almeno per ora, che il I° fattore direzionale, cioè la mutabilità differenziale (primaria o indotta), costituisca il fattore direzionale preponderante dell'evoluzione; ad ogni modo deve esser ben notato che certamente una forte mutabilità differenziale (primaria o indotta) non può esistere per la grandissima maggioranza delle mutazioni possibili; può essere supposta al più solo per alcune mutazioni, quelle che hanno avuto un influsso preminente nel determinare le varie linee evolutive.

II° fattore direzionale: la vitalità differenziale.

L'opposto della seconda condizione della legge di Hardy e Weinberg è che uno dei genotipi ottenibili coi due alleli intermutanti abbia un vantaggio di vitalità sugli altri. Questo, come già faceva notare Th. H. Huxley, non è da intendersi in senso puramente «gladiatorio», cioè gli organismi più avvantaggiati non sono necessariamente i migliori lottatori, bensì quelli con capacità tali da riuscire di fatto a generare il maggior numero di figli. In realtà, però, il II° fattore direzionale in una ampia evoluzione è un fattore complesso, costituito da tre elementi:

1° Moltiplicazione procreativa, cioè si richiede che in media ciascun individuo di una generazione generi *più* di un altro individuo.

2° Vitalità differenziale a favore dei *nuovi* genotipi (ottenibili con mutazioni nuove) rispetto ai preesistenti genotipi.

3° Selezione, cioè permanenza degli individui con caratteri più favorevoli ed eliminazione di quelli con caratteri meno favorevoli.

Dei tre elementi costitutivi del II° fattore direzionale i primi due sono tipicamente positivi e dovuti a leggi preferenziali, il terzo è una inevitabile conseguenza del primo e del secondo elemento e della limitata capacità di vita sulla terra. Se manca il secondo elemento, la selezione può avere al massimo una funzione purificatrice di una popolazione (eliminando i mutanti peggiorati). La funzione purificatrice è certamente già in sé stessa di molta importanza, ma non costituisce una funzione di evoluzione. La vitalità differenziale è l'elemento che ha funzione direzionale veramente positiva, mentre la selezione (specialmente nel senso di eliminazione dei meno adatti) ha funzione direzionale negativa e affinché non si abbia una continua diminuzione della popolazione, deve essere compensata dall'apporto positivo della moltiplicazione procreativa. La moltiplicazione procreativa ha funzione di «amplificazione» del fenomeno mutativo, cioè amplifica o moltiplica il numero dei geni mutanti⁽⁸⁾; il fenomeno mutativo non può perciò essere nullo e

(8) Insomma durante l'evoluzione vi è certamente stato, in ogni fase, un aumento della frequenza di alcuni geni; questo aumento è stato causato o dal solo fenomeno mutativo o da un fenomeno mutativo minore ma amplificato dalla moltiplicazione procreativa.

neanche troppo raro (questa è la ragione per cui tra i presupposti dell'evoluzione ho posto «una frequenza relativamente alta di mutazione»).

Certo col termine «selezione» si possono, per convenzione, designare tutti e tre gli elementi; ma, per l'uso comune della parola, si viene così piuttosto a mettere in preminenza il terzo elemento che è il meno positivo. Per questo preferisco indicare il II° fattore direzionale in base al secondo elemento costitutivo, cioè la vitalità differenziale, oppure in modo più completo con la sigla M.V.S.

L'M.V.S. avrebbe efficacia anche su una popolazione non gamica, tuttavia la gamia (o più in generale: la ricombinazione mendeliana degli elementi ereditari particolari) costituisce un grande vantaggio per questo fattore direzionale, sia producendo continuamente nuove combinazioni di geni ⁽⁹⁾, sia dando alla eliminazione dei meno adatti una indiretta funzione positiva ⁽¹⁰⁾.

Dati sperimentali sull'M.V.S.

La discussione sul valore del II° fattore direzionale riguarda i suoi elementi componenti secondo e terzo.

Il secondo elemento, implicante la successiva comparsa di geni determinanti caratteri sempre più favorevoli, vantaggiosi rispetto a quelli delle generazioni precedenti, lascia molto incerti sulla sua effettiva realtà. Nelle linee generali appare abbastanza chiaro che l'evoluzione si è svolta nel senso di un continuo progresso di differenziazione, ma non appare ugualmente chiaro che si sia sempre svolta nel senso di un continuo progresso di adattamento e di vitalità. (Sebbene neanche appaia che vi sia stato in genere un regresso di vitalità). Innanzi tutto non si può dire che, tra i grandi piani di organizzazione (costituenti i grandi phyla), quelli che comunemente chiamiamo piani di organizzazione più progrediti abbiano un grado di maggiore vitalità rispetto a quelli classificati come meno progrediti: infatti questi piani di organizzazione sussistono ancora oggi e resistono bene, l'uno rispetto all'altro, nella lotta per la vita. Si può supporre, è vero, che le specie attuali dei grandi phyla siano più vitali delle specie estinte dei medesimi phyla e che perciò nell'interno dei grandi gruppi ci sia stato un progresso di vitalità; questo si può supporre, ma è assai difficile dimostrarlo nella generalità dei casi. Solo in qualche caso particolare appare abbastanza chiaro che le forme successivamente comparse lungo una determinata linea evolutiva hanno avuto un adattamento sempre maggiore all'ambiente; in altri casi invece si ha l'impressione che si siano sviluppati ortogeneticamente (e magari con parallelismi) caratteri più o meno neutri o, qualche volta, anche svantaggiosi.

(9) Ciò nel modo più semplice può venir esposto così: se in un organismo con gamia si producono due mutazioni, di cui una vantaggiosa e l'altra svantaggiosa, la ricombinazione genica permette nelle successive generazioni di isolare ed eliminare la mutazione svantaggiosa pur mantenendo quella vantaggiosa; la gamia permette inoltre di riunire in un medesimo individuo due mutazioni originatesi in individui distinti.

(10) Cfr. libro citato, p. 241.

In controrisposta alcuni studiosi sono riusciti a dimostrare in qualche genotipo certi aspetti di vantaggio che a prima vista erano sfuggiti totalmente all'osservazione e inoltre hanno potuto dimostrare che alcuni caratteri in sé stessi svantaggiosi subiscono una diffusione sempre maggiore per il fatto di essere correlati ad altri caratteri vantaggiosi, dai quali vengono portati a rimorchio. Altra giusta osservazione fatta è che l'adattamento non è qualcosa di assoluto, ma di relativo all'ambiente che è mutevole, e perciò anche il progresso di adattamento è da intendersi in modo relativo, almeno in parte.

Nonostante però queste brillanti ma particolari osservazioni sperimentali, rimane del tutto incerto che vi sia stato un continuo progresso di vitalità lungo tutte le linee evolutive ⁽¹¹⁾.

Anche il terzo elemento dell'M.V.S. è oggetto di discussioni ed incertezze. Supposta l'esistenza della vitalità differenziale, quale è il potere discriminatorio della selezione naturale? È chiaro che esso non è perfetto, poiché certamente nella lotta per la vita moriranno anche alcuni individui dotati di caratteri più vantaggiosi e rimarranno invece altri dotati di caratteri meno vantaggiosi. Questo è da tutti concesso; tuttavia alcuni studiosi attribuiscono alla selezione naturale una altissima sensibilità e giungono fino ad affermare che la selezione naturale ha una finezza di azione maggiore della selezione artificiale esercitata negli allevamenti; al contrario molti altri pensano che la selezione naturale abbia un'azione assai grossolana, specialmente nelle mutazioni con piccolo effetto fenotipico, effetto che per di più in gran parte viene mascherato dalla variabilità ambientale non ereditaria.

Tra le altre obiezioni contro la capacità discriminatoria della selezione naturale le due più generali sono:

1° Molti caratteri, che pienamente evoluti sono vantaggiosi, molto probabilmente non danno nessun vantaggio durante le fasi iniziali del loro sviluppo evolutivo (per esempio che vantaggio può aver costituito per un prechiroottero il possesso di piccole membrane interdigitali?).

2° L'incidenza della mortalità è massima soprattutto nel periodo infantile, quando in genere non è stato ancora costruito fenotipicamente il carattere vantaggioso; quindi questa mortalità, che costituisce la maggiore quota della eliminazione di individui, non può avere efficacia discriminatoria.

Alla prima obiezione si può rispondere che forse i caratteri inizialmente non vantaggiosi furono correlati ad altri caratteri già vantaggiosi; anche questo è possibile ⁽¹²⁾, ma tutt'altro che dimostrato nella generalità dei casi.

(11) Queste medesime osservazioni critiche sono a sfavore pure dell'ipotesi tipicamente lamarckiana, la quale anche ammette che l'evoluzione avvenga per un continuo progresso di adattamento.

(12) Qui mi riferisco sempre ad un universo con leggi orientate, poiché nell'ipotesi darwinista l'esistenza di un carattere vantaggioso rimorchiatore è un fatto enormemente improbabile che non aumenta la probabilità del carattere che dovrebbe venir rimorchiato.

In base a quanto ho detto, mi pare che allo stato attuale delle cognizioni non sia chiaro quale sia l'intensità (e perciò la velocità) dell'efficienza del II° fattore direzionale, sia perché non è chiaro se l'evoluzione progredisca sempre verso una maggiore vitalità, sia perché non è chiaro il grado del potere discriminatorio della selezione naturale.

III° e IV° fattore direzionale: il drift e le migrazioni differenziali.

L'importanza del drift, esaltata da Wright, è stata molto criticata da Fisher e dalla scuola inglese. Il drift può spiegare come mai alcuni caratteri di scarso o di nessun vantaggio selettivo si siano fissati in alcune popolazioni. È inoltre probabile che in qualche caso il drift abbia cooperato coll'M.V.S. accelerando la diffusione delle mutazioni vantaggiose nella fase iniziale della diffusione stessa (fase in cui la diffusione per la sola pressione di selezione sarebbe molto lenta), ma è anche probabile che in altri casi il drift abbia agito in senso ritardatore dell'M.V.S., diffondendo le mutazioni sfavorevoli. Certamente sia il drift che le migrazioni differenziali hanno continuamente operato durante l'evoluzione come fattori di movimenti evoluti irregolari, ma non possono venir considerati come grandi fattori direzionali ortogenetici.

CONCLUSIONE.

A mio parere è certo che le cause fondamentali della vita e dell'evoluzione sono costituite da leggi altamente preferenziali; invece è, allo stato attuale, ancora molto incerto quale sia il principale fattore direzionale della evoluzione: se sia la mutabilità differenziale o la vitalità differenziale ⁽¹³⁾. Comunque, sia il primo che il secondo fattore direzionale sono ambedue fondamentalmente positivi (il secondo non meno del primo) e dovuti essi stessi a leggi preferenziali ⁽¹⁴⁾. È vero che esistono nella vita e nell'evoluzione aspetti casuali (i quali di natura loro sono in grande prevalenza deriorativi), ma dovunque c'è il caso ci *deve* anche essere un elemento positivo di compenso che impedisca l'estinzione della vita; questo elemento è essenzialmente la moltiplicazione procreativa e l'intensità del caso non deve superare l'intensità della moltiplicazione stessa.

(13) Inoltre con tutta probabilità la proporzione tra l'influsso dei due fattori non è stata sempre uguale durante tutta l'evoluzione.

(14) Alcuni pensano che l'essenza delle teorie dell'evoluzione per cause interne orientate consista nell'affermare che la mutabilità differenziale è stato il fattore direzionale unico o almeno preponderante dell'evoluzione; ciò a mio parere non è esatto: la loro essenza (e quello in cui tra loro convengono, pur differendo in vari altri punti) consiste nell'affermare che la vita e l'evoluzione sono dovute a leggi preferenziali. Viceversa l'essenza del neo-darwinismo non consiste nell'affermare l'unicità o la prevalenza del II° fattore *direzionale*, ma nel sostenere che questo fattore direzionale e, più in generale, tutti i fenomeni vitali non suppongono leggi orientate.

Biologia. — *L'Istologia dei Primordî palliali degli Anfibi anuri.* — Nota I. *L'area dorso-laterale del Rospo.* Nota ^(*) di ERNESTO CAPANNA, presentata ^(**), dal Corrisp. A. STEFANELLI.

Per quanto l'anatomia del telencefalo degli Anfibi anuri sia ben conosciuta nelle connessioni e nel significato delle parti, grazie soprattutto alle ricerche di Köppen ⁽¹⁾, Oyarzun ⁽²⁾, Gaupp ⁽³⁾, Rubaschkin ⁽⁴⁾, Ariëns Kappers ⁽⁵⁾, Snessarew ⁽⁶⁾, Herrick ⁽⁷⁾, Röthig ⁽⁸⁾, Ariëns Kappers ed Hammer ⁽⁹⁾ e Kuhlenbeck ⁽¹⁰⁾, tuttavia l'istologia di questo segmento di neurasse, ed in particolare quella dei primordî palliali, è ancora poco nota. Infatti, se si eccettuano le osservazioni di P. Ramón y Cajal ⁽¹¹⁾, di Kuhlenbeck ⁽¹⁰⁾, Krause ⁽¹²⁾ e di Borghese ⁽¹³⁾, i riferimenti all'istologia, presenti nei lavori degli Autori sopra citati, non rappresentano che note marginali della ricerca.

Mi sono pertanto proposto di effettuare una precisa analisi della istologia dei primordî palliali degli Anuri, comparando i quadri presenti nelle diverse specie secondo un criterio di Morfologia ecologica (cfr. Cotronei ⁽¹⁴⁾ e Stefanelli ⁽¹⁵⁾); ritengo infatti che questa regione del telencefalo si presta bene ad uno studio così impostato per il diverso sviluppo che gli organi olfat-

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia Comparata «G. B. Grassi» della Università di Roma e nel centro Neuroembriologia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 dicembre 1961.

(1) M. KÖPPEN, «Arch. Anat. Physiol.-Anat. Abt.», 1888, pp. 1-34 (1888).

(2) A. OYARZUN, «Arch. Mikr. Anat.», 35, pp. 380-388 (1890).

(3) E. GAUPP, *Anatomie des Frosches*, T. 2°, pp. 97-118 (Braunschweig), 1899.

(4) W. RUBASCHKIN, «Arch. mikr. Anat.», 62, pp. 207-243 (1903).

(5) C. U. ARIËNS KAPPERS, «Fol. Neuro-biol.», 1, pp. 173-288 (1908); ID., «Arch. Neur. (Mott's)», 4, p. 161 (1909).

(6) P. SNESSAREW, «J. Psychol. u. Neurol.», 13, p. 97 (1908).

(7) C. J. HERRICK, «Anat. Anz.», 36, pp. 645-652 (1910); ID., «Journ. Comp. Neurol.», 20, pp. 413-547 (1910).

(8) P. RÖTHIG, «Konink. nederl. akad. Wet.; Sec. 2», 17, pp. 1-23 (1912); ID., «Zeits. mikr.-anat. Forsch.», 5, pp. 23-58 (1926).

(9) C. U. ARIËNS KAPPERS e E. HAMMER, «Psych. Neurol. Bl.» (Amsterdam), 22, p. 368 (1918).

(10) H. KUHLENBECK, «Anat. Anz.», 54, pp. 280-285 (1921); ID., «Anat. Anz.», 54, pp. 304-316 (1921).

(11) P. RAMÓN Y CAJAL, «Bibl. Anat.», 4, pp. 232-252 (1896); ID., «Libro en honor de D. S. Ramón y Cajal», 1, pp. 13-59 (1922).

(12) R. KRAUSE, *Mikroskopische Anatomie der Wirbeltiere* - III Amphibien, pp. 522-525 (Berlin 1923).

(13) E. BORGHESE, «Rend. Ist. Lomb. Cl. Sci. Mat. Nat.», 80, pp. 161-172.

(14) G. COTRONEI, *La zoologia nel quadro della biologia moderna*, Prolusione al corso di Zoologia (1927).

(15) A. STEFANELLI, «Rend. Acc. d'Italia» (S. VII), 2, pp. 1096-1102 (1941); ID., «Atti R. Acc. d'Italia» (S. VI), 14, pp. 805-816 (1944); ID., «Boll. Zool.», 16, pp. 139-144 (1949).

torii assumono nei vari Anfibî (Hopkins ⁽¹⁶⁾) in rapporto all'ambiente acquatico e terrestre.

In una serie di Note esporrò i risultati delle osservazioni sull'istologia nelle differenti specie, riservandomi l'analisi comparativa per un lavoro in esteso. Argomento della presente Nota è l'istologia del quadrante latero-dorsale (vedi Herrick ⁽¹⁷⁾ e Bindewald ⁽¹⁸⁾) degli emisferi telencefalici del Rospo, comprendenti il *Primordium pallii dorsalis* di Herrick ⁽¹⁷⁾ (o *Area dorsalis* di Kuhlenbeck ⁽¹⁹⁾) ed il *Primordium piriforme* di Herrick (o *Area lateralis* di Kuhlenbeck o *Paleopallium* di Ariëns Kappers ⁽⁹⁾).

Il materiale studiato proviene da numerosi encefali di due specie di *Bufo*, il Rospo comune (*Bufo bufo* (L.)) ed il Rospo verde (*Bufo viridis* Laur.) trattati col metodo di impregnazione nera di Ramon-Moliner ⁽¹⁹⁾, inclusi in celloidina e tagliati in serie a 50 μ di spessore. Ho pure compiuto osservazioni su preparati seriali del medesimo materiale trattati con metodi argentici (Bodian) e con comuni colorazioni istologiche (Emallume-Eosina o Galloncinina-Cromallume).

In un preparato trattato con una comune colorazione istologica o impregnato con un metodo argentico, l'area dorso-laterale del pallio del Rospo si presenta suddivisa in tre strati: uno strato endimale che tappezza la cavità del ventricolo e che si mantiene monostratificato accennando a bistratificarsi solo al livello dell'angolo dorsale, uno strato grigio che segue il precedente e che si continua in uno strato grigio e fibroso. Lo spessore relativo dello strato grigio è diverso se lo si considera nella parte dorsale (*primordium pallii dorsalis*) o in quella laterale (*primordium piriforme*); in quest'ultima infatti il grigio non occupa che un terzo circa dell'intero spessore del pallio mentre nella parte centrale del *primordium pallii dorsalis* supera la metà dell'intero spessore. Anche l'aspetto dello strato grigio e fibroso è diverso nel *primordium pallii dorsalis* e nel *primordium piriforme*: mentre nel primo gli elementi cellulari sono piuttosto numerosi, nel secondo sono assai scarsi e rappresentati da piccole cellule.

La differenza tra il primordio del pallio dorsale e piriforme, che nei preparati argentici si manifesta semplicemente come una più spinta corticogenesi (Kuhlenbeck ⁽¹⁹⁾) nel *p. pallii dorsalis*, si fa più evidente nei preparati trattati con metodi di impregnazione nera che rivelano due tessiture diverse e caratteristiche per i due primordi palliali.

Questa differenza tuttavia non è stata rimarcata dagli Autori precedenti, tra i quali solo P. Ramón y Cajal accenna ad un addensarsi di elementi tangenziali nella regione dell'angolo dorsale; quest'autore descrive nel pallio di *Rana* diversi neuroni: le cellule piramidali, dal corpo globoso, dalla ricca

(16) A. E. HOPKINS, « J. Comp. Neurol. », 41, pp. 253-289 (1926).

(17) C. J. HERRICK, « J. Comp. Neurol. », 43, pp. 231-325 (1927); ID., « J. Comp. Neurol. », 58, pp. 481-505 (1933).

(18) C. A. E. BINDEWALD, « Arch. Micro. Anat. », 84, pp. 1-74 (1914).

(19) E. RAMÓN-MOLINER, « Stain. Technol. », 33, pp. 19-29 (1958).

arborizzazione dendritica che si diparte dal polo superiore del pirenoforo e dal neurite che prende origine dal polo opposto; le cellule di Martinotti, simili alle cosiddette piramidali, il cui neurite però prende origine dal polo superiore del pirenoforo salendo subito negli strati più superficiali del pallio; i « corpuscoli sensitivi del Golgi », simili anche questi alle cellule precedenti, diversi solo per il comportamento del neurite che si ramifica più volte nello strato grigio. P. Ramón describe poi nello strato bianco piccole cellule stel-



Fig. 1. - Primodio del pallio piriforme di *Bufo viridis*.

Disegno rappresentativo mostrante i diversi elementi cellulari, impegnati col metodo di Ramón-Moliner, disegnati alla camera lucida da successive sezioni ed in un sol campo. (La linea punteggiata rappresenta la separazione tra strato grigio e strato grigio e fibroso. - Spiegazione dettagliata nel testo - Ingr. circa $\times 250$).

late (*células estrelladas enanas*) e cellule fusiformi tangenziali. Kühlenbeck⁽¹⁰⁾, che si serve di preparati trattati con metodi argentei, distingue cellule tangenziali e cellule piriformi, (*birnförmigen Zellen*) le quali corrispondono alle cellule piramidali di P. Ramón. Krause⁽¹²⁾, in preparati al bleu di metilene riconosce pure cellule tangenziali e piriformi, ma descrive inoltre cellule poligonali i cui prolungamenti si dicotomizzano nello strato grigio.

Tratterò i risultati delle mie osservazioni separatamente per il *primordium pallii dorsalis* e per il *primordium piriforme*, poiché, come già accennato, ho riscontrato una certa diversità dell'istologia nelle due parti.

Nel *primordium piriforme* (fig. 1 e Tav. I, fot. 1) distinguo tre sorta di neuroni:

1° cellule dal pirenoforo ovoidale, piriforme, (fig. 1-b, Tav. I, fot. 3) (Cellule Piramidali di P. Ramón o Piriformi di Kuhlenbeck e Krause) situate per lo più profondamente nello strato grigio; dal polo superiore del corpo cellulare di queste prendono origine 3-4 prolungamenti con significato di dendrite che si ramificano impegnandosi in maggior o minor misura nello strato grigio e fibroso, dal polo opposto si diparte un prolungamento più sottile, con significato di neurite, che subito si rivolge e penetra negli strati più superficiali del grigio e fibroso (Strato zonale di Kuhlenbeck ⁽¹⁰⁾). Il neurite tuttavia non prende sempre origine dal polo inferiore del pirenoforo: a volte infatti lo si osserva distaccarsi da un lato o dallo stesso polo superiore della cellula; così pure il neurite può dare numerosi collaterali nello strato grigio prima di impegnarsi nello strato zonale. È pertanto da mettere in evidenza che le cellule di Martinotti e i « corpuscoli sensitivi di Golgi » (almeno una parte) descritti da P. Ramón non sono che particolari aspetti delle cellule piriformi;

2° grandi cellule multipolari (fig. 1-a, Tav. I, fot. 4-5) corrispondenti forse ad alcuni solo dei « corpuscoli sensitivi di Golgi » descritti da P. Ramón ⁽²⁰⁾, situati nella parte più superficiale dello strato grigio, dal pirenoforo dei quali prendono origine numerosissimi prolungamenti dendritici grossi e spinosi ed un solo prolungamento più sottile (neurite) che ampiamente si ramifica nello strato grigio;

3° piccole cellule multipolari (fig. 1-c, Tav. I, fot. 6), forse identificabili nelle cellule poligonali di Krause ⁽¹²⁾, situate nello strato grigio, che si distinguono dalle precedenti, non tanto per le minori dimensioni del pirenoforo, quanto per il numero limitato di prolungamenti (generalmente da 4 a 6); uno di questi, più sottile, con significato di neurite, prende origine dal polo inferiore e può risalire e terminare negli strati più superficiali dello strato grigio e fibroso oppure, dopo essersi più volte ramificato, terminare nello stesso strato grigio. Per il comportamento del neurite potremo pertanto dire che il significato funzionale di questi piccoli neuroni multipolari è analogo nel primo caso a quello delle cellule piriformi e nel secondo caso a quello dei grandi neuroni multipolari.

Ai neuroni ora descritti va aggiunta la glia che è rappresentata, oltre che dall'ependima, da astrociti (fig. 1-f) ed astroblasti (fig. 1-d e Tav. I, fot. 7): questi ultimi si presentano come cellule di piccole dimensioni situate profondamente nello strato grigio e fibroso, ma si possono incontrare anche a diverse altezze nello strato grigio; dal corpo cellulare si dipartono molti brevi

(20) Vedi P. RAMÓN: *L'encéphale des Amphibiens*, « Bibl. Anat. », 4, alla pagina 242 e la figura VIII.

prolungamenti mentre dal polo superiore origina un prolungamento più lungo diretto verso gli strati più alti e che a volte raggiunge la superficie. Molto probabilmente queste cellule corrispondono alle piccole cellule stellate descritte da P. Ramón e alle quali quest'autore attribuisce valore di

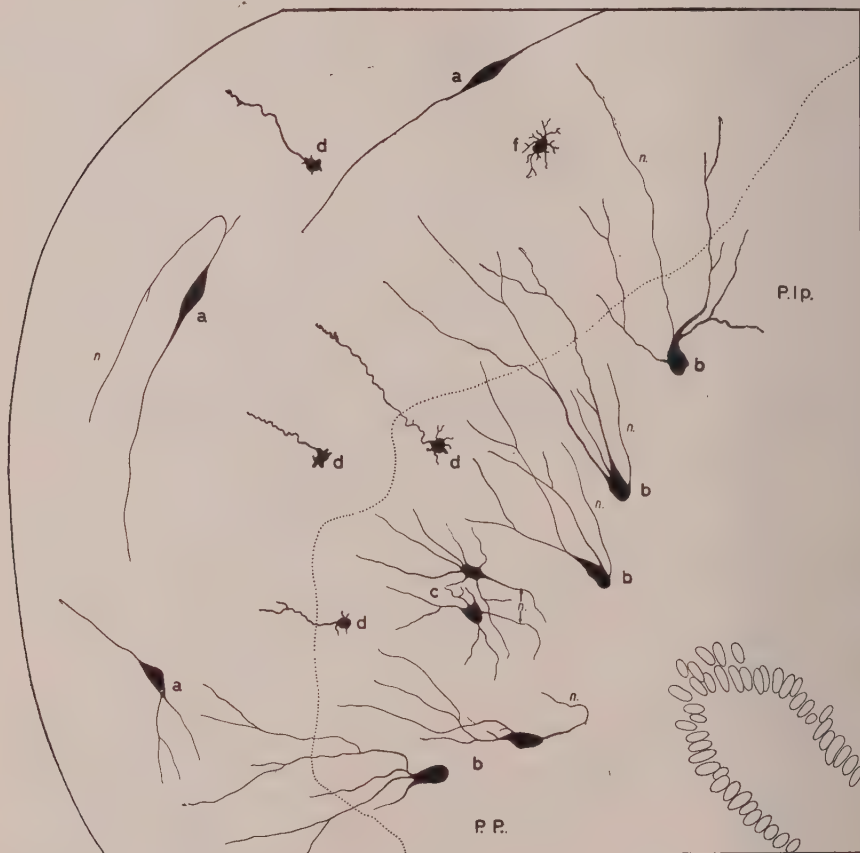


Fig. 2. - Primordio del pallio dorsale di *Bufo viridis*.

Disegno eseguito come per la fig. 1 (La linea punteggiata indica la separazione tra strato grigio e strato fibroso. Spiegazione dettagliata nel testo - P. P. = Primordio piriforme, P. I. p. = Primordio ippocampale - Ingr. circa $\times 250$).

piccoli neuroni. Ritengo invece che questi elementi si debbano considerare piuttosto come elementi gliali a carattere primitivo (astroblasti) simili a quelli che vari Autori (Retzius⁽²¹⁾, Serra⁽²²⁾, Silver⁽²³⁾, Bairati e Tripoli⁽²⁴⁾) hanno descritto negli Anfibi in altri settori del neurasse.

(21) G. RETZIUS, « Biol. Untres. », N.F., 5, pp. 9-26 (1893).

(22) M. SERRA, « Trab. Lab. Invest. Biol. Madrid », 19, pp. 217-230 (1921).

(23) M. L. SILVER, « J. Comp. Neurol. », 77, pp. 41-47 (1942).

(24) A. BAIRATI e G. TRIPOLI, « Zeits. f. Zell. », 39, pp. 392-413 (1954).



Bufo viridis: Primordi palliali piriforme e dorsale.

Metodo di Ramón-Moliner. Fot. 1: Aspetto del primordio piriforme; Fot. 2: Aspetto del primordio del pallio dorsale; Fot. 3: Cellule piriformi (piramidali di P. Ramón) nello strato grigio del primordio piriforme; Fot. 4 e 5: Cellule grandi multipolari del primordio piriforme; Fot. 6: Piccole cellule multipolari nello strato grigio del primordio piriforme; Fot. 7: Astroci ed astroblasti nello strato grigio e fibroso; Fot. 8: Cellula fusiforme tangenziale del primordio del pallio dorsale.

Nel *primordium pallii dorsalis* (fig. 2, Tav. I, fot. 2) troviamo ancora i neuroni piriformi (fig. 2-*b*) e le piccole cellule multipolari (fig. 2-*c*); ma la regione è caratterizzata dalla assenza delle grandi cellule multipolari e dalla presenza di cellule tangenziali (fig. 2-*a* e Tav. I, fot. 8). Queste sono dei neuroni piuttosto voluminosi, il pirenoforo è fusiforme con l'asse maggiore parallelo alla superficie nel piano trasversale dell'emisfero; dai due poli originano due prolungamenti, uno per lato, contenuti nello stesso piano trasversale, diretti verso il *primordium ippocampale* e verso quello *piriforme*; a volte dal grosso prolungamento diretto verso il primordio ippocampale si stacca un più sottile collaterale che si volge su se stesso e, correndo parallelo al prolungamento rivolto verso il primordio piriforme, vi si impegna.

Riguardo al significato di questi neuroni ricordo che Bindewald⁽¹⁸⁾ ed Herrick⁽¹⁵⁾ hanno descritto nel *primordium pallii dorsalis* degli Urodeli (*Amblystoma* e *Necturus*) cellule bipolari tangenziali simili a queste ed altri neuroni che inviano i loro prolungamenti nei primordi palliali ippocampale e piriforme interpretandoli come neuroni associativi. Nè si può però tacere l'ipotesi di Herrick⁽⁷⁾ secondo la quale i neuroni tangenziali, che riconosce nello strato più esterno del primordio ippocampale di *Rana pipiens*, siano da considerarsi le vere cellule della corteccia.

Ritorno a sottolineare come P. Ramón affermi che tali cellule sono particolarmente numerose nella regione dell'angolo dorsale, senza tuttavia escluderne la presenza nella parte laterale del pallio; dalle mie osservazioni però risulta che esse (almeno per quanto riguarda il Rospo) caratterizzano il pallio dorsale, poiché mai, né in preparati argentici né in preparati colorati con normali metodi di colorazione, ho potuto osservarne nel primordio piriforme; si possono tutt'al più incontrare raramente delle cellule tangenziali al limite del primordio piriforme, là dove questo si continua col primordio dorsale.

Anche nel *primordium pallii dorsalis* la glia è rappresentata da ependima, astrociti ed astroblasti.

CONCLUSIONI. — Dalle presenti osservazioni risulta che l'istologia del *primordium pallii dorsalis* diversifica da quella del *primordium piriforme* non solo per una corticogenesi (Kuhlenbeck⁽¹⁰⁾) più spinta, ma anche per una tessitura alquanto diversa.

Il *primordium piriforme* infatti è caratterizzato da: cellule piriformi (cellule piramidali di P. Ramón⁽¹¹⁾, *birnförmigen Zellen* di Kulenbeck⁽¹⁰⁾ e di Krause⁽¹²⁾), grandi neuroni multipolari e piccoli neuroni multipolari; il *primordium pallii dorsalis*, ove si incontrano ancora cellule piriformi e piccoli neuroni multipolari, è caratterizzato, oltre che dall'assenza dei grandi neuroni multipolari, dalla presenza di cellule fusiformi tangenziali.

La glia dei primordi palliali dorsale e piriforme è rappresentata da astrociti ed astroblasti.

(25) C. J. HERRICK, » J. Comp. Neurol. », 58, pp. 1-288 (1933).

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente comunica la dolorosa notizia della morte, avvenuta in Roma l'8 corrente, del Socio Nazionale prof. Francesco Severi, ascrivito alla Categoria I, Sezione Matematica, e ne ricorda con commosse parole la grande figura di scienziato.

Matematico di fama mondiale, Francesco Severi eseguì geniali ricerche nel campo della geometria come in quello della analisi e profuse le sue altissime doti di docente negli insegnamenti universitari dati soprattutto a Padova e a Roma, nonché in quelli specializzati dell'Istituto di Alta Matematica, da lui fondato. Fu inoltre storico e critico profondo, lasciando una traccia indelebile nella filosofia delle scienze fisico-matematiche e naturali in genere. A questi grandissimi pregi Francesco Severi unì una attitudine particolare all'organizzazione e all'amministrazione che gli consentì di assumere incarichi di notevole responsabilità con pregevoli risultati.

Il Presidente dà quindi notizia di un altro grave lutto che ha colpito l'Accademia con l'imatura scomparsa, avvenuta in Tripoli il 27 novembre scorso, del Socio Nazionale prof. Giovanni Boaga, della Categoria II, Sezione Geodesia e Geofisica.

Giovanni Boaga fu studioso di grande valore e dedicò la sua vasta attività a tutti i campi della geodesia teoretica ed operativa, della topografia, della fotogrammetria e della geofisica, svolgendo un'opera didattica veramente preziosa. Alle eminenti qualità di scienziato unì altissime doti di cuore che saranno sempre ricordate da tutti coloro che ebbero la ventura di conoscerlo e di apprezzarlo.

Alla memoria dei due insigni Colleghi scomparsi, il Presidente eleva un pensiero di reverente omaggio.

Il prof. Cassinis, riferendosi allo stato delle commemorazioni dei Soci, comunica che il Collega Caglioti commemorerà, nel prossimo gennaio, in una seduta pubblica a Classi riunite, il Presidente Giordani, mentre la professoressa Francini Corti ha assicurato che svolgerà entro il corrente anno accademico la commemorazione del Socio Negri.

Invita poi la Classe a deliberare in merito alle numerose commemorazioni che debbono ancora essere tenute.

Il Collega Picone, che si era impegnato a rievocare l'opera e la figura del prof. Caccioppoli, ha chiesto di essere dispensato da tale compito, essendogli questo particolarmente doloroso per il profondo affetto che lo legava all'illustre scienziato scomparso, del quale egli fu prima Maestro e poi intimo amico.

La Classe, accogliendo il desiderio del Socio Picone, lo solleva dall'incarico e designa, quale oratore per la commemorazione del prof. Caccioppoli, il Collega Miranda.

La Classe dà poi mandato al Presidente di sollecitare il Socio Semerano per la commemorazione del prof. Miolati, mentre conferma il Socio Remotti per quella del prof. Brunelli.

Per le commemorazioni del prof. Rolla, della prof. Bakunin e del prof. Beppo Levi, la Classe designa rispettivamente i Soci Bonino, Panizzi e A. Terracini e, per quelle dei proff. Scarpa e Benedicenti, i Colleghi Piontelli e Bovet.

Vengono poi designati, per le commemorazioni del prof. Severi e del prof. Boaga, i Soci Segre e Dore.

Il Presidente ricorda che il compianto prof. Meneghetti aveva espresso il desiderio di non essere commemorato e osserva che l'Accademia, in ossequio alle ultime volontà dell'insigne Collega, non potrà quindi tenerne una commemorazione pubblica. È però convinto che, come si fece per il Socio Ugo Amaldi, sarebbe opportuno pubblicare direttamente un necrologio nei Rendiconti.

La Classe si associa e affida il compito di predisporre il suddetto necrologio al Collega Aloisi.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Marussi presenta, illustrandola brevemente, una sua pubblicazione dal titolo « *Intrinsic coordinates in practical geodesy* », due lavori del dott. Michele Caputo intitolati rispettivamente « *Deformation of a layered earth by an axially symmetric surface mass distribution* » e « *Elastodinamica ed elastostatica di un modello della terra e sue auto-oscillazioni toroidali* », nonché un lavoro della dott. Maria Zadro, intitolato « *Nuovo tipo di gravimetro per lo studio delle maree gravitazionali* ».

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci Picone, Penta, Zagar, D'Ancona, Stefanelli, Panizzi, Quilico, Bonino, Margaria, Cotronei, Togliatti e Desio.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

CERQUIGLINI S., CAPRA P., MARCHETTI M. e BISCARDI A. – Ipertrofia renale di compenso studiata su ratti in parabiosi (pres. dal Corrisp. G. AMANTEA).

CERQUIGLINI S., CAPRA P., MARCHETTI M. e SCHIAVONE M. T. – Influenza del valore biologico della razione proteica sulla ipertrofia renale di compenso (pres. dal Corrisp. G. AMANTEA).

OLIVERO S. – Primi dati sulle temperature del sottosuolo nel traforo del Monte Bianco (pres. dal Corrisp. F. PENTA).

ZAIDMAN S. – Soluzioni limitate e quasi-periodiche dell'equazione del calore non-omogenea. Nota II (pres. dal Socio M. PICONE).

CONGRESSI

Il Presidente invita il Collega Perucca a riferire sulla sua partecipazione, in rappresentanza dell'Accademia, e con il contributo del C.N.R., alla IV Reunión de Aproximación filosófica-científica svoltasi a Zaragoza nello scorso novembre, per iniziativa della Institución Fernando el Católico presso la Diputación Provincial di quella città.

Oggetto della riunione era « La Cantidad ».

Il Socio Perucca, dopo aver premesso che quella istituzione è uno dei pochi enti nazionali spagnoli che per profonde ragioni storiche ha conservato la sua sede decentrata rispetto alla capitale, confessa di essere stato all'inizio piuttosto indeciso se accettare o meno di partecipare alla suddetta riunione perché questa non era strettamente dedicata alla Fisica e ne era evidente un rilevante contenuto filosofico. Ciò era anche confermato dai temi delle tre precedenti riunioni. Essi riguardavano rispettivamente « il tempo », « lo spazio », « la materia ». Questi temi hanno un contenuto manifestamente comune alla Fisica e alla Filosofia, ma in essi spazia più questa che quella.

Considerato l'invito ricevuto dalla « Institución » e appoggiato da uno dei fisici più noti della Spagna, considerato che per tre dei sei giorni del convegno l'argomento risultava trattato sotto l'aspetto decisamente scientifico, che la « cantidad » in fisica ha significato di « grandezza fisica », e su questa egli ha avuto modo di soffermarsi spesso anche in campo internazionale, il prof. Perucca ha ritenuto opportuno accogliere l'invito. A partecipazione avvenuta egli ne è lieto sia perché ha seguito importanti comunicazioni sia per aver portato alla « Institución » il saluto della nostra Accademia, saluto che è stato graditissimo.

I lavori della riunione si sono protratti, come si è detto, per sei giorni dedicati rispettivamente alla « cantidad » nella Terminologia, nella Matematica, nella Fisica e Chimica, nella Biologia, nella Filosofia storica, nella Filosofia dottrinale. Il maggior motivo di interesse per il Socio Perucca si è concentrato, come è evidente, nei primi tre giorni.

Non meraviglia se, a conclusione dell'intero convegno, si sia addivenuti ad una conclusione e ad un ordine del giorno molto istruttivo ma altrettanto scoraggiante: il termine « cantidad » è usato da tutte le scienze suindicate, ma, ohimé, con portate concettuali decisamente differenti, sicché è vano il tentativo di una unificazione.

Malgrado l'aspetto piuttosto negativo di questa conclusione, è invece con grande soddisfazione che il prof. Perucca, ha notato con quanta frequenza si siano ripetuti nella giornata della Matematica i riferimenti all'opera e al simbolismo del nostro Giuseppe Peano.

Per la Fisica è riapparso il contrasto tra l'impiego in essa del calcolo detto delle misure e di quello recentemente accettato dalla grande maggioranza dei Fisici, ma non dal prof. Palacios, spagnolo, appunto presente nella riunione di Zaragoza. Il Socio Perucca da tempo sa come è difficile far mu-

tare idee di base in metrologia, sicché non può essere ottimista sulla efficacia della riunione di Zaragoza ai fini di indurre anche il prof. Palacios ad aderire, come ha fatto lui Perucca, da oltre dieci anni, al calcolo delle grandezze. Ma non dispera.

Infine, *last but not least*, ecco una cosa da apprendere e da pensare: in italiano e praticamente in ogni altra lingua non si hanno termini che distinguano i due concetti di

una grandezza fisica di una certa specie; esempio: lunghezza di 5 m.;

insieme delle grandezze fisiche della stessa specie; esempio: insieme di tutte le lunghezze; questo « insieme » dicesi in italiano « specie di grandezza fisica ».

Analogamente nelle altre lingue, *eccetto lo spagnolo*, ove è da tutti accettato che nei due casi si dica rispettivamente: « cantidad » e « magnitud ».

È una piccola cosa? Ma se si avesse sempre una semplice parola in corrispondenza biunivoca col concetto, non sarebbe un bel progresso per la metrologia ed un buon vantaggio nel linguaggio della Fisica?

Chi vorrà proporre nella lingua italiana due parole distinte per i due concetti suaccennati?

Il Socio Perucca trova, in italiano, non del tutto attraenti i termini « quantità » e « magnitudine ». Ma non sa proporre nulla di buono.

Il Presidente Cassinis ringrazia il Collega Perucca e invita quindi il Socio Zagar a riferire sulla sua partecipazione, in rappresentanza dell'Accademia, al Simposio Internazionale, svoltosi a Dubrovnik (Ragusa di Dalmazia) dal 6 all'11 ottobre 1961 nella ricorrenza del 250° anniversario della nascita di Ruggero Boscovich.

Il Socio Zagar comunica che alla suddetta manifestazione, indetta dal Consiglio delle Accademie delle Scienze Jugoslave, hanno partecipato una cinquantina di delegati di dodici Paesi e che l'Italia era rappresentata dal prof. Vasco Ronchi, nella sua qualità di Presidente dell'Unione Internazionale per la Storia delle Scienze, e dallo stesso prof. Zagar, per l'Accademia Nazionale dei Lincei e per l'Osservatorio Astronomico di Milano.

Nel Simposio è stata illustrata e discussa la multiforme attività del Boscovich, che spazia in tutti i campi della scienza, con particolare riguardo all'opera fisico-filosofica sulla costituzione della materia e sui concetti fondamentali contenuti nella sua opera monumentale, « Philosophiae naturalis Theoria... ».

Al termine del Convegno gli organizzatori, i rappresentanti italiani e tutti i presenti hanno espresso il voto che un Simposio analogo abbia luogo a Milano, non soltanto per il 250° anniversario del grande scienziato per l'Italia, ma altresì per celebrare il 200° anniversario della fondazione, da parte del Boscovich, del glorioso Osservatorio Astronomico di Brera a Milano.

Il Presidente Cassinis ringrazia vivamente il Socio Zagar e, prima di dichiarare chiusa la seduta, esprime a tutti i Colleghi i suoi più sinceri voti augurali per il Natale e il Capodanno.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 9 dicembre 1961

- ARYKOVA A. I. i ŽULAEV R. Z. — *Ulučšennyy tip vodozabora c Donnoj rešetčatoj gallerej*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 81, in-8°, con figg.
- BLAGODARNYJ Ja. A. i MEDVEDEVA S. G. — *Leptospiroz. Annotirovannyj ukazatel' literatury (1948-1958 gg)*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 251, in-8°.
- BOSSOLASCO Mario e DAGNINO Ignazio. — *Ricerche di fisica marina*. Estr. da «Geofisica e Meteorologia» («Bollettino della Società Italiana di Geofisica e Meteorologia»), vol. VII, 1959; vol. VIII, 1960; vol. IX, 1961 (Contributi dell'Istituto Geofisico e Geodetico dell'Università di Genova all'Anno Geofisico Internazionale 1957-58 e 1959. Memoria n. 1).
- BOSSOLASCO Mario, ELENA Antonio e CANEVA Azzio. — *On the geomagnetic effect of the solar eclipse of 1961, February 15th at Genova*. Estr. da «Geofisica Pura e Applicata», vol. XLVIII, 1961, n. 1.
- CANEVA Azzio. — Vedi: BOSSOLASCO Mario, ELENA Antonio e CANEVA Azzio.
- CAPUTO Michele. — *Deformation of a Layered Earth by an Axially Symmetric Surface Mass Distribution*. Estr. da «Journal of Geophysical Research», vol. LXVI, 1961, n. 5 (Pubblicazioni dell'Istituto di Topografia e Geodesia dell'Università di Trieste, n. 55).
- *Flastodinamica ed elastotatica di un modello della terra e sue auto-oscillazioni toroidali*. Estr. da «Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata», 1961, n. 10 (Pubblicazione dell'Istituto di Topografia e Geodesia dell'Università di Trieste, n. 54).
- DAGNINO Ignazio. — Vedi: BOSSOLASCO Mario e DAGNINO Ignazio.
- DEL PIZZO Achille. — *Sopra alcuni perfezionamenti arrecati alla geometria analitica generale*. Tivoli, Arti Grafiche Aldo Chicca, 1961. Pp. 42, in-8°, con figg.
- DOLIDZE D. E. — *Nekotorye voprosy nestacionarnogo tečeniya vjazkoj židkosti. Metod potencialov i integral'nyh uravnenij*. Tbilisi, Izdatel'stvo Akademii Nauk Gruzinskoj SSR, 1960. Pp. 332, in-8°.
- DRYJA Antoni. — *Badania nad polimorfizmem krasnika zmiennego (Zygaena ephialtes L.)*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1959. Pp. 402, in-8°, con figg.
- Eesti geologia. Bibliografia 1840-1959*. Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1960. Pp. 174, in-8°, con figg.
- ELENA Antonio. — Vedi: BOSSOLASCO Mario, ELENA Antonio e CANEVA Azzio.
- Forest Research in the Estonian SSR*. Tartu, Institute of Geology and Botany, 1960. Pp. 63, in-8°, con tavv.
- FUMAGALLI Mario. — *La siderurgia Padana. L'industria dell'acciaio a settentrione degli Appennini*. Milano, Acciaierie e Ferriere Lombarde Falk, 1961. Pp. 132, in-4°, con tavv. (Studi, [28]) (In litografia).
- INTERNATIONAL (THE) SYMPOSIUM ON LINEAR SPACES HELD AT THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM ON JULY 5-12, 1960. — *Proceedings*. A publication of the Israel Academy of Sciences and Humanities. Jerusalem, Jerusalem Academic Press - Pergamon Press, 1961. Pp. XI-456, in-8°.
- MARUSSI Antonio. — *Intrinsic coordinates in practical geodesy*. Estr. da «The Earth Today», a collection of Papers dedicated to Sir H. Jeffreys, London, 1961 e da «Geophysical Journal», vol. IV, 1916 (Pubblicazioni dell'Istituto di Topografia e Geo-

- desia dell'Università di Trieste, n. 57).
- MEDVEDEVA S. G. — Vedi: BLAGODARNYJ i MEDVEDEVA S. G.
- PELLEGRINI Pietro. — *Intossicazioni professionali da esteri fosforici nel lavoro agricolo*. Roma, Istituto di Medicina Sociale, 1961. Pp. 137, in-8°, con tavv. (Collana di Studi sui Problemi Medico-Sociali, XLIX).
- Portolano del Mediterraneo*. Vol. V: *Mar Nero e Mar d'Azov. Inclusi: Dardanelli, Mar di Marmara e Bosforo*. Edizione 1961. Genova, Istituto Idrografico della Marina, 1961. Pp. 596, in-8°, con figg. e tavv.
- QUARRA Renato. — *Manuale di logaritmi di addizione e sottrazione con sette decimali e tavole sussidiarie per calcolatori (Logaritmi dei fattoriali) — Fattori di Schrön — Riduzione dei gradi non sessagesimali*. Roma, Fotomeccanica Artigiana Mandonlini, 1961. Pp. XXXVIII e tavv., in-8°.
- Sistemy razrabotki rudnyh mestoroždenij maloj i srednej moščnosti*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 208, in-8°, con figg.
- SYMPOSIUM SUR LA MITOSE ORGANISÉ PAR LA SECTION DES SCIENCES DE L'INSTITUT NATIONAL GENEVOIS EN COLLABORATION AVEC LA SOCIÉTÉ MÉDICALE ET LE COMITÉ DE DIRECTION DU CENTRE ANTICANCEREUX DE GENÈVE DU 20 AU 22 OCTOBRE 1960. — [Communications]. [Genève], Institut National Genevois, Section des Sciences Naturelles et Mathématiques, 1961. Pp. 227, in-8° (Bulletin de l'Institut National Genevois, vol. fuori serie).
- TARABAEVA G. I. — *Dejstvie svinca na organizm i lečebno-profilaktičeskie meroprijaťija*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1961. Pp. 288, in-8°, configg.
- TONELLI Leonida. — *Opere scelte*. A cura dell'Unione Matematica Italiana e con contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche. Vol. II: *Calcolo delle variazioni*. Roma, Edizioni Cremonese, 1961. Pp. VI-534, in-8°.
- VEČER A. S. — *Plastidy rastenji, ih svojstva, sostav, i stroenie*. Minsk, Izdatel'stvo Akademii Nauk BSSR, 1961. Pp. 194, in-8°.
- VEDECKÁ (II) KONFERENCA KONANÁ DE DNECH 23. A 24. LISTOPADU 1956 V PRAZE. — *Sborník Prací*. Praha, Fakulta Dětského Lékařství Karlovy University, 1957. Pp. 402, in-8°.
- Vsesojuznoe soveščanie po primenenijam metodov teorii funkcij kompleksnogo peremennogo k zadatam matematičeskoj fiziki. 20-27 fevralja 1961 g. Tezisy dokladov*. Tbilisi, Akademija Nauk Gruzinskoj SSR, Matematičeskij Institut, 1961. Pp. 27, in-8°.
- ZADRO Maria. — *Nuovo tipo di gravimetro per lo studio delle maree gravitazionali*. Estr. da «Atti del X Convegno dell'Associazione Geofisica Italiana», Roma 1961 (Pubblicazioni dell'Istituto di Topografia e Geodesia dell'Università di Trieste, n. 58).
- ŽULAEV R. Ž. — Vedi: ARYKOVA A. I. i ŽULAEV R. Ž.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

INDICI DEL VOLUME

INDICE PER AUTORI

A

- AGOSTONI E., Elettromiografia del diaframma durante apnea volontaria: sua applicazione allo studio del controllo della respirazione, 482.
- ALBERTI G., Sulla permselectività di membrane inorganiche a scambio ionico costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro, 427.
- ALFANO L., Resistività elettriche apparenti in presenza di superficie curve di discontinuità, 235.
- ALLEGRA G., La struttura cristallina del tricarbonilcromobenzolo, 241.
- La struttura cristallina del bis-tricarbonilcromodifenile, 399.
- vedi NATTA G.
- AMERIO L., Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota I, 110.
- Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota II, 197.

B

- BAFFONI G. M., L'andamento dell'attività mitotica nel mesencefalo di un Anfibio urodelo durante lo sviluppo, 86.
- L'andamento dell'attività proliferativa nel proencefalo durante lo sviluppo di un Anfibio urodelo, 158.
- BASSI I. W., vedi NATTA G.
- BEGHELLI V., BORGATTI G. e PARMEGGIANI P. L., Sul centro che governa l'attività del reticolo negli Ovis, 472.
- BELARDINI M., vedi MANGONI L.
- BERTOLINI B. e MORETTI M. T., Localizzazione della fosfatasi acida nella muscolatura e nei tessuti connettivali della coda rigenerante del Tritone, 172.
- BETTINALI C., FERRARESSO G. e STAMPACCHIA G., Termoluminescenza di carbonati e solfati di calcio naturali e artificiali — Composizione spettrale dei picchi, 123.
- — — Termoluminescenza delle fasi idratate e anidra del solfato di calcio, 269.

- BETTINETTI G. F., Preparazione di derivati decaidro-chinossalinici, 429.
- BLANDINO G., Le cause dell'evoluzione, 490.
- BOAGA G., Rilievo gravimetrico della città di Roma, 181.
- BOGEN J., vedi SPINELLI D.
- BORGATTI G., vedi BEGHELLI V.
- BORRI C., vedi FERRONI E.
- BRUZZONE G., Composti dell'Erbio con i metalloidi del V e VI gruppo, 260.

C

- CALIGO D., vedi KRALL G.
- CAMBRIA A., vedi LIVREA G.
- CAPANNA E., L'Istologia dei Primordi palliali degli Anfibi anuri. Nota I. L'area dorso-laterale del Rospo, 498.
- CARAVITA S., vedi MUZZI E.
- CARBONARO A., vedi NATTA G.
- CARRARO F., Condizioni tettoniche del Complesso Subbrianzone in regione sulla sinistra della Val Stura Demonte fra Pontebernardo e Sambuco, 439.
- CAVAGNA G. e SAIBENE F., Accelerazione e spostamenti del tronco nella marcia a varie velocità, 310.
- CHERUBINO S., Energia, entropia e sintropia di un sistema economico, 218.
- CHIARA L., Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente. Nota III, 36.
- CIPRIANI C., A proposito del nome del borato naturale $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ di Larderello, 141.
- COCCO G., La struttura della whewellite, 292.
- COCUCCI S. e MARRÉ E., Vie di ossidazione della frazione extramitocondriale dei coenzimi piridinici. — II. Sulla localizzazione intracellulare della monodeidroascorbico riduttasi nelle piante superiori, 63.
- COLOSI G., Il principio dell'utilità fortuita e il problema della realizzazione delle forme organizzate, 103.

- CORRADINI P., vedi NATTA G.
 COSTA G., DE ALTI G. e LIN S., Radicali metile originati dalla decomposizione termica del CuCH_3 , 265.
 — — e STEFANI L., Preparazione e decomposizione termica del CuC_2H_5 , 267.
 CREPAX P. e PARMEGGIANI P. L., Analisi biofisica dei fenomeni elettrici derivabili dal tetto ottico di Lucetola per effetto della stimolazione luminosa, 477.
 CURATOLO A., Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non aminici dei tessuti, 68.
 — Acido N-Acetil-l-aspartico nel tessuto nervoso. Separazione ed identificazione mediante cromatografia su carta e sua determinazione quantitativa, 145.

D

- D'AMORE A., vedi MAZZARACCHIO V.
 DE ALTI G., vedi COSTA G.
 DELORME P., vedi LORENZELLI V.
 DE NADAI A., vedi FRANCESCHINI P.

F

- FARFAGLIO G., Ricerche sulla meccanica dello sviluppo della bocca nella larva di *Discoglossus pictus*. (Trattamento del territorio presuntivo della bocca o della cresta neurale trasversa con LiCl), 57.
 FARINELLA-FERRUZZA N., Azione del sistema nervoso e della corda nella trasformazione da coda in arto nei trapianti di *Triton cristatus* su *Discoglossus pictus*, 53.
 FERRARESSO G., vedi BETTINALI C.
 FERRONI E., GABRIELLI G. e BORRI C., Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans, 47.
 FRANCESCHINI P. e DE NADAI A., Gli effetti del cloramfenicolo su cellule di mammiferi coltivate *in vitro*, 464.

G

- GABRIELLI G., vedi FERRONI E.
 GALLARATI D., Sulle V_4 di S_8 i cui spazi tangenti si appoggiano a piani assegnati, 369.
 GALZIGNA L., Analisi cromatografica degli steroidi estratti da gonadi adulte di *Salmo irideus* e di *Cyprinus carpio*, 92.
 GHIRARDELLI E., Risultati di esperimenti di trapianto nella regione posteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di *Bufo bufo*, 152.

- GHIRARDELLI E., Nuovi risultati di esperimenti di trapianto nella regione anteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di *Bufo bufo*, 485.
 GRÖBNER W., Sopra un teorema di B. Segre, 118.
 GRÜNANGER P. e VITA-FINZI P., Sintesi eterocicliche con etossiacetilene. - Parte II. Etossiacetilene e difenildiazometano, 128.
 — — Benzonitrilossido e cianuro d'acetile, 277.
 GUGGENHEIMER H., Forme di Kobayashi e immersione locale, 215.
 GUIASU S., Une nouvelle démonstration du théorème de F. J. Anscombe, 210.

H

- HACK M., Radio emission at 21 cm in a region close to the h and χ Persei cluster, 380.
 HAIMOVICI A., Una generalizzazione del problema di Cauchy, 206.

K

- KRALL G. e CALIGO D., Moltiplicatore critico λ_{cr} per volte autoportanti. Nota V, 9.
 KRIVOSEIN L. E., vedi MANGERON D.

L

- LIN S., vedi COSTA G.
 LIVREA G. e CAMBRIA A., Il comportamento dell'attività succinodeidrasica del cuore e del muscolo scheletrico del colombo bradicardico per inanizione assoluta o per malnutrizione orizantica, 284.
 LONGI P., Polimeri cristallini della N-vinildifenilammina, 273.
 LORENZELLI V., Spettro di assorbimento del triclورو di fosforo allo stato di vapore nell'ultravioletto lontano: costanti di forza e funzioni termodinamiche, 416.
 — — e DELORME P., Spettro del ferrocianuro di potassio triidrato allo stato cristallino nell'ultravioletto lontano (45-150 micron) 252.

M

- MANGERON D. e KRIVOŠEIN L. E., Sopra una classe di problemi al contorno per le equa-

- zioni integro-differenziali a derivate totali nel senso di Picone (A Mauro Picone nel suo 75° compleanno), 27.
- MANGONI L. e BELARDINI M., Su due nuovi acidi diterpenici isolati dalla resina di *Grindelia robusta*, 435.
- MARCUZZI G., Osservazioni sperimentali sul ricambio idrico nel Coleottero *Tenebrio molitor* L. Nota preliminare, 72.
- MARRÉ E., vedi COCUCCI'S.
- MARTINIS B., Sulla tettonica delle Murge nord-occidentali, 299.
- Caratteristiche tettoniche del Mesozoico affiorante tra Galàtone e Calimera (Lecce), 448.
- MAZZARACCHIO V., ORFEI Z., TIECCO G. e D'AMORE A., Su alcune esperienze per la coltivazione del virus aftoso su cellule in sospensione, 143.
- MINISCI F. e QUILICO A., Sull'ossidazione del cicloesano e ciclododecano con ipozotite, 357.
- MORETTI M. T., vedi BERTOLINI B.
- MORPURGO C. V., vedi SPINELLI D.
- MUZII E. e CARAVITA S., Osservazioni sul ricambio interstiziale nel tessuto osseo a fibre intrecciate di *Bufo bufo* (L.), 80.

N

- NATTA G., BASSI I. W. e ALLEGRA G., Struttura cristallina del polivinilfluoruro atattico, 350.
- — e CORRADINI P., Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico, 17.
- PORRI L. e CARBONARO A., Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da VCl_3 nella polimerizzazione di diolefine coniugate, 189.
- NORQUET F., Un théorème de finitude pour la cohomologie des faisceaux, 222.
- NORINELLI A., Primi risultati sulla prospezione geofisica dell'alveo sepolto della Rienza in località Sciaves di Bressanone (Alto Adige), 41.

O

- OLCESE G. L., Su alcuni composti semimetallici di formula 1:1 del disprosio, 256.
- ORFEI Z., vedi MAZZARACCHIO V.

P

- PAGLIAI A., L'endomeiosi in *Toxoptera aurantiae* (Boyer de Foscolombe) (*Homoptera Aphididae*), 455.
- PARMEGGIANI P. L., vedi BEGHELLI V.
- vedi CREPAX P.
- PERALDO M., Osservazioni sugli spettri infrarossi dei carbonili di cobalto: $Co_4(CO)_{12}$ e $Co_2(CO)_8$, 422.
- PEZZOLI G., Il Metodo energetico nello studio dei moti ondosi, 371.
- PICCARDI G., Sulla saturazione degli effetti terrestri dell'attività solare, 33.
- PORRI L., vedi NATTA G.

Q

- QUILICO A., vedi MINISCI F.

R

- ROSSI A., Ulteriori ricerche sulle regolazioni nervose nelle parabiosi fra embrioni di Anfibi anuri, 165.

S

- SAIBENE F., vedi CAVAGNA G.
- SCORZA DRAGONI G., Sull'invertibilità univoca di trasformazioni vicine a trasformazioni univocamente invertibili, 3.
- SIERPIŃSKI W., Sur les nombres premiers dont tous les chiffres sont égaux à 1, 347.
- SPADOLINI I., Commemorazione del Socio Gilberto Rossi, 316.
- SPINELLI D., BOGEN J. e MORPURGO C. V., Azione della Tubocurarina su alcuni tipi di inibizione, 306.
- STAGNI A., Osservazioni sulla ereditarietà del polimorfismo sessuale in *Chlorohydra viridissima*, 458.
- STAMPACCHIA G., vedi BETTINALI C.
- STEFANÍ L., vedi COSTA G.
- STURANI C., Nuovi dati per la stratigrafia del « rosso ammonitico veronese », 134.

T

- TIECCO G., vedi MAZZARACCHIO V.

V

VAN RYSSELBERGHE P., Potenziali ed affinità elettrochimici nella cinetica elettrica, 391.

VATOVA A., Sulla zoocenosi *Lentidium* delle acque pecilolaline del Mediterraneo, 314.

VENINI C., Comportamento di un corpuscolo di prova nel campo gravitazionale, einsteiniano, 225.

VITA-FINZI P., vedi GRÜNANGER P.

Z

ZAIDMAN S., Soluzioni limitate e quasi-periodiche dell'equazione del calore non omogenea. Nota I, 362.

ZARISKI O., La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse, Nota I, 97.

— La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse. Nota II, 177.

INDICE PER MATERIE

A

Analisi matematica. — Una generalizzazione del problema di Cauchy, HAIMOVICI A., 206.

- Sopra una classe di problemi al contorno per le equazioni integro-differenziali a derivate totali nel senso di Picone (A Mauro Picone nel suo 75° compleanno), MANGERON D. e KRIVOŠEIN L. E., 27.
- Soluzioni limitate e quasi-periodiche dell'equazione del calore non omogenea. Nota I, ZAIDMAN S., 362.

Astrofisica. — Sulla saturazione degli effetti terrestri dell'attività solare, PICCARDI G., 33.

B

Biologia. — L'andamento dell'attività mitotica nel mesencefalo di un Anfìbio urodelo durante lo sviluppo, BAFFONI G. M., 86.

- L'andamento dell'attività proliferativa nel proencefalo durante lo sviluppo di un Anfìbio urodelo, BAFFONI G. M., 158.
- Localizzazione della fosfatasi acida nella muscolatura e nei tessuti connettivali della coda rigenerante del Tritone, BERTOLINI B. e MORETTI M. T., 172.
- Le cause dell'evoluzione, BLANDINO G., 490.
- L'Istologia dei Primordî palliali degli Anfibi anuri. — Nota I. L'area dorso-laterale del Rospo, CAPANNA E., 498.
- Il principio dell'utilità fortuita e il problema della realizzazione delle forme organizzate, COLOSI G., 103.
- Risultati di esperimenti di trapianto nella regione posteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di *Bufo bufo*, GHIRARDELLI E., 152.

— Nuovi risultati di esperimenti di trapianto nella regione anteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di *Bufo bufo*, GHIRARDELLI E., 485.

- Osservazioni sul ricambio interstiziale nel tessuto osseo a fibre intrecciate di *Bufo bufo* (L.), MUZZI E. e CARAVITA S., 80.
- Ulteriori ricerche sulle regolazioni nervose nelle parabiosi fra embrioni di Anfibi anuri, ROSSI A., 165.

Biologia generale. — Analisi cromatografica degli steroidi estratti da gonadi adulte di *Salmo irideus* e di *Cyprinus carpio*, GALZIGNA L., 92.

Biologia marina. — Sulla zoocenosi *Lentidium* delle acque pecilotaline del Mediterraneo, VATOVA A., 314.

C

Chimica. — Sulla permselectività di membrane inorganiche a scambio ionico costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro, ALBERTI G., 427.

- Termoluminescenza di carbonati e solfati di calcio naturali e artificiali — Composizione spettrale dei picchi, BETTINALI C., FERRARESSO G. e STAMPACCHIA G., 123.
- Termoluminescenza delle fasi idratate e anidra del solfato di calcio, BETTINALI C., FERRARESSO G. e STAMPACCHIA G., 269.
- Composti dell'Erbio con i metallodi del V e VI gruppo, BRUZZONE G., 260.
- Radicali metile originati dalla decomposizione termica del CuCH_3 , COSTA G., DE ALTI G. e LIN S., 265.
- Preparazione e decomposizione termica del CuC_2H_5 , COSTA G., DE ALTI G. e STEFANI L., 267.
- Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans, FERRONI E., GABRIELLI G. e BORRI C., 47.

Chimica. — Spettro di assorbimento del tricoloro di fosforo allo stato di vapore nell'ultravioletto lontano: costanti di forza e funzioni termodinamiche, LORENZELLI V., 416.
— Spettro del ferrocianuro di potassio tridato allo stato cristallino nell'ultravioletto lontano (45-150 micron), LORENZELLI V. e DELORME P., 252.

— Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico, NATTA G., BASSI I. W. e CORRADINI P., 17.

— Su alcuni composti semimetallici di formula 1:1 del disproprio, OLCESE G. L., 256.

— Osservazioni sugli spettri infrarossi dei carbonili di cobalto: $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ PERALDO, 422.

Chimica biologica. — Il comportamento dell'attività succinodidrasica del cuore e del muscolo scheletrico del Colombo bradicardico per inanizione assoluta o per malnutrizione orizantica, LIVREA G. e CAMBRIA A., 284.

Chimica fisica. — La struttura cristallina del tricarbonylcromobenzolo, ALLEGRA G., 241.

— La struttura cristallina del bis-tricarbonylcromodifenile, ALLEGRA G., 399.

Chimica macromolecolare. — Polimeri cristallini della N-vinil-difenilammina, LONGI P., 273.

— Struttura cristallina del polivinilfluoruro atattico, NATTA G., BASSI I. W. e ALLEGRA G., 350.

— Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da VCl_3 nella polimerizzazione di diolefine coniugate, NATTA G., PORRI L. e CARBONARO A., 189.

Chimica organica. — Preparazione di derivati decaidro-chinossalinici, BETTINETTI G. F., 429.

— Sintesi eterocicliche con etossiacetilene. — Parte II. Etossiacetilene e difenildiazometano, GRÜNANGER P. e VITA-FINZI P., 128.

— Benzonitrilossido e cianuro d'acetile, GRÜNANGER P. e VITA-FINZI P., 277.

— Su due nuovi acidi diterpenici isolati dalla resina di *Grindelia robusta*, MANGONI L. e BELARDINI M., 435.

— Sull'ossidazione del cicloesano e ciclo-dodecano con ipoazotide, MINISCI F. e QUILICO A., 357.

Citologia. — Gli effetti del cloramfenicolo su cellule di mammiferi coltivate *in vitro*, FRANCESCHINI P. e DE NADAI A., 464.

Commemorazioni. — Commemorazione del Socio Gilberto Rossi, SPADOLINI I., 316.

Comunicazioni varie, 332.

Congressi, 334, 335, 506.

Cosmogonia. — Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente. Nota III, CHIARA L., 36.

E

Economia matematica. — Energia, entropia e sintropia di un sistema economico, CHERUBINO S., 218.

Elettrochimica. — Potenziali ed affinità elettrochimici nella cinetica elettrica, VAN RYSELBERGHE P., 391.

Embriologia. — Ricerche sulla meccanica dello sviluppo della bocca nella larva di *Discoglossus pictus*. (Trattamento del territorio presuntivo della bocca o della cresta neurale trasversa con LiCl), FARFAGLIO G., 57.

— Azione del sistema nervoso e della corda nella trasformazione da coda in arto nei trapianti di *Triton cristatus* su *Discoglossus pictus*, FARINELLA-FERRUZZA N., 53.

F

Fisiologia. — Elettromiografia del diaframma durante apnea volontaria: sua applicazione allo studio del controllo della respirazione, AGOSTONI E., 482.

— Sul centro che governa l'attività del reticolo negli Ovis, BEGHETTI V., BORGATTI G. e PARMEGGIANI P. L., 472.

— Accelerazione e spostamenti del tronco nella marcia a varie velocità, CAVAGNA G. e SAIBENE F., 310.

— Analisi biofisica dei fenomeni elettrici derivabili dal tetto ottico di Lucertola per effetto della stimolazione luminosa, CREPAX P. e PARMEGGIANI P. L., 477.

— Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non amminici dei tessuti, CURATOLO A., 68.

— Acido N-Acetil-l-aspartico nel tessuto nervoso. Separazione ed identificazione mediante cromatografia su carta e sua determinazione quantitativa, CURATOLO A., 145.

— Azione della Tubocurarina su alcuni tipi di inibizione, SPINELLI D., BOGEN J. e MORPURGO C. V., 306.

Fisiologia degli insetti. — Osservazioni sperimentali sul ricambio idrico nel Coleottero *Tenebrio molitor* L. Nota preliminare, MARCUZZI G., 72.

Fisiologia vegetale. — Vie di ossidazione della frazione extra mitocondriale dei coenzimi piridinici. — II. Sulla localizzazione intracellulare della monodeidroascorbico riduttasi nelle piante superiori, COCUCCI S. e MARRÉ E., 63.

G

Geofisica. — Resistività elettriche apparenti in presenza di superficie curve di discontinuità, ALFANO L., 235.

— Rilievo gravimetrico della città di Roma, BOAGA G., 181.

— Primi risultati sulla prospezione geofisica dell'alveo sepolto della Rienza in località Sciaves di Bressanone (Alto Adige), NORINELLI A., 41.

Geologia. — Condizioni tettoniche del Complesso Subbrianzone in nella regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebardo e Sambuco, CARRARO F., 439.

— Sulla tettonica delle Murge nord-occidentali, MARTINIS B., 299.

— Caratteristiche tettoniche del Mesozoico affiorante tra Galàtone e Calimera (Lecce), MARTINIS B., 448.

— Nuovi dati per la stratigrafia del « rosso ammonitico veronese », STURANI C., 134.

Geometria. — Sulle V_4 di S_8 i cui spazi tangenti si appoggiano a piani assegnati, GALLARATI D., 369.

Geometria algebrica. — Sopra un teorema di B. Segre, GRÖBNER W., 118.

I

Idrodinamica. — Il Metodo energetico nello studio dei moti ondosi, PEZZOLI G., 371.

M

Matematica. — Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota I, AMERIO L., 110.

— Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota II, AMERIO L., 197.

— Forme di Kobayashi e immersione locale, GUGGENHEIMER H., 215.

— Une nouvelle démonstration du théorème de F. J. Anscombe, GUIASU S., 210.

— Sull'invertibilità univoca di trasformazioni vicine a trasformazioni univocamente invertibili, SCORZA DRAGONI G., 3.

— Sur les nombres premiers dont tous les chiffres sont égaux à 1, SIERPINSKI W., 347.

— La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse. Nota I, ZARISKI O., 97.

— La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse. Nota II, ZARISKI O., 177.

Meccanica. — Moltiplicatore critico per volte autoportanti. Nota V, KRALL G. e CALIGO D., 9.

— Comportamento di un corpuscolo di prova nel campo gravitazionale einsteiniano, VENINI C., 225.

Mineralogia. — A proposito del nome del borato naturale $2 Na_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 4 H_2O$ di Larderello, CIPRIANI C., 141.

— La struttura della whewellite, COCCO G., 292.

O

Opere pervenute in dono all'Accademia, 340, 508.

P

Personale accademico, 331, 504.

Presentazione di libri, 332, 505.

Presentazione di Note e Memorie, 334, 505.

R

Radioastronomia. — Radio emission at 21 cm in a region close to the h and χ Persei cluster, HACK M., 380.

T

Topologia algebrica. — Un théorème de finitude pour la cohomologie des faisceaux, NORGUET F., 222.

V

Virologia. — Su alcune esperienze per la coltivazione del virus aftoso su cellule in sospensione, MAZZARACCHIO V., ORFEI Z., TIECCO G. e D'AMORE A., 143.

Zoologia. — L'endomeiosi in *Toxoptera aurantiae* (Boyer de Foscolombe) (*Homoptera Alphididae*), PAGLIAI A., 455.

— Osservazioni sulla ereditarietà del polimorfismo sessuale in *Chlorohydra viridissima*, STAGNI A., 458.

INDICI DEI FASCICOLI

FASCICOLO 1-2.

LUGLIO-AGOSTO 1961.

NOTE DI SOCI

SCORZA DRAGONI G., Sull'invertibilità univoca di trasformazioni vicine a trasformazioni univocamente invertibili	Pag.	3
KRALL G. e CALIGO D., Moltiplicatore critico λ_{cr} per volte autoportanti. Nota V (pres. dal Socio <i>G. Krall</i>)	»	9
NATTA G., BASSI I. W. e CORRADINI P., Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	»	17

NOTE PRESENTATE DA SOCI

MANGERON D. e KRIVOŠEIN L. E., Sopra una classe di problemi al contorno per le equazioni integro-differenziali a derivate totali nel senso di Picone (A Mauro Picone nel suo 75° compleanno) (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	»	27
PICCARDI G., Sulla saturazione degli effetti terrestri dell'attività solare (pres. dal Corrisp. <i>G. Righini</i>)	»	33
CHIARA L., Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente. Nota III (pres. dal Socio <i>V. Nobile</i>)	»	36
NORINELLI A., Primi risultati sulla prospezione geofisica dell'alveo sepolto della Rienza in località Sciaves di Bressanone (Alto Adige) (pres. dal Socio <i>P. Dore</i>)	»	41
FERRONI E., GABRIELLI G. e BORRI C., Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	»	47
FARINELLA-FERRUZZA N., Azione del sistema nervoso e della corda nella trasformazione da coda in arto nei trapianti di <i>Triton cristatus</i> su <i>Discoglossus pictus</i> (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	»	53
FARFAGLIO G., Ricerche sulla meccanica dello sviluppo della bocca nella larva di <i>Discoglossus pictus</i> . (Trattamento del territorio presuntivo della bocca o della cresta neurale trasversa con LiCl) (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	»	57
COCUCCI S. e MARRÉ E., Vie di ossidazione della frazione extra mitocondriale dei coenzimi piridinici. - II. Sulla localizzazione intracellulare della monodeidroascorbico riduttasi nelle piante superiori (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	»	63
CURATOLO A., Cromatografia su carta degli acidi dicarbossilici non aminici dei tessuti (pres. dal Corrisp. <i>G. Amantea</i>)	»	68

MARCUZZI G., Osservazioni sperimentali sul ricambio idrico nel Coleottero <i>Tenebrio molitor</i> L. Nota preliminare (pres. dal Socio U. D'Ancona)	Pag. 72
MUZII E. e CARAVITA S., Osservazioni sul ricambio interstiziale nel tessuto osseo a fibre intrecciate di <i>Bufo bufo</i> (L.) (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli) . .	» 80
BAFFONI G. M., L'andamento dell'attività mitotica nel mesencefalo di un Anfibio urodelo durante lo sviluppo (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli)	» 86
GALZIGNA L., Analisi cromatografica degli steroidi estratti da gonadi adulte di <i>Salmo irideus</i> e di <i>Cyprinus carpio</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona)	» 92

FASCICOLO 3-4.

SETTEMBRE-OTTOBRE 1961.

NOTE DI SOCI

ZARISKI O., La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse. Nota I.	Pag. 97
COLOSI G., Il principio dell'utilità fortuita e il problema della realizzazione delle forme organizzate	» 103

NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota I (pres. dal Socio M. Picone)	» 110
GRÖBNER W., Sopra un teorema di B. Segre (pres. dal Socio B. Segre)	» 118
BETTINALI C., FERRARESSO G. e STAMPACCHIA G., Termoluminescenza di carbonati e solfati di calcio naturali e artificiali - Composizione spettrale dei picchi (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 123
GRÜNANGER P. e VITA-FINZI P., Sintesi eterocicliche con etossiacetilene. - Parte II. Etossiacetilene e difenildiazometano (pres. dal Socio A. Quilico).	» 128
STURANI C., Nuovi dati per la stratigrafia del « rosso ammonitico veronese » (pres. dal Socio Gb. Dal Piaz).	» 134
CIPRIANI C., A proposito del nome del borato naturale $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ di Larderello (pres. dal Socio G. Carobbi).	» 141
MAZZARACCHIO V., ORFEI Z., TIECCO G. e D'AMORE A., Su alcune esperienze per la coltivazione del virus aftoso su cellule in sospensione (pres. dal Socio D. Marotta)	» 143
CURATOLO A., Acido N-Acetil-l-aspartico nel tessuto nervoso. Separazione ed identificazione mediante cromatografia su carta e sua determinazione quantitativa (pres. dal Corrisp. G. Amantea)	» 145
GHIRARDELLI E., Risultati di esperimenti di trapianto nella regione posteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di <i>Bufo bufo</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona)	» 152
BAFFONI G. M., L'andamento dell'attività proliferativa nel proencefalo durante lo sviluppo di un Anfibio urodelo (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli)	» 158
ROSSI A., Ulteriori ricerche sulle regolazioni nervose nelle parabiosi fra embrioni di Anfibi anuri (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli)	» 165
BERTOLINI B. e MORETTI M. T., Localizzazione della fosfatasi acida nella muscolatura e nei tessuti connettivali della coda rigenerante del Tritone (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli).	» 172

FASCICOLO 5.

NOVEMBRE 1961.

NOTE DI SOCI

ZARISKI O., La risoluzione delle singolarità delle superficie algebriche immerse. Nota II	Pag. 177
BOAGA G., Rilievo gravimetrico della città di Roma	» 181
NATTA G., PORRI L. e CARBONARO A., Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da VCl_3 nella polimerizzazione di diolefine coniugate (pres. dal Socio G. Natta)	» 189

NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Sulle equazioni lineari quasi-periodiche negli spazi hilbertiani. Nota II (pres. dal Socio M. Picone)	» 197
HAIMOVICI A., Una generalizzazione del problema di Cauchy (pres. dal Socio B. Segre)	» 206
GUIASU S., Une nouvelle démonstration du théorème de F. J. Anscombe (pres. dal Socio M. Picone)	» 210
GUGGENHEIMER H., Forme di Kobayashi e immersione locale (pres. dal Socio E. Bompiani)	» 215
CHERUBINO S., Energia, entropia e sintropia di un sistema economico (pres. dal Socio B. Segre)	» 218
NORGUET F., Un théorème de finitude pour la cohomologie des faisceaux (pres. dal Socio B. Segre)	» 222
VENINI C., Comportamento di un corpuscolo di prova nel campo gravitazionale einsteiniano (pres. dal Socio B. Finzi)	» 225
ALFANO L., Resistività elettriche apparenti in presenza di superficie curve di discontinuità (pres. dal Socio L. Solaini)	» 235
ALLEGRA G., La struttura cristallina del tricarbonilcromobenzolo (pres. dal Socio G. Natta)	» 241
LORENZELLI V. e DELORME P., Spettro del ferrocianuro di potassio triidrato allo stato cristallino nell'ultravioletto lontano (45-150 micron) (pres. dal Socio G. B. Bonino)	» 252
OLCESE G. L., Su alcuni composti semimetallici di formula 1:1 del disprosio (pres. dal Socio G. B. Bonino)	» 256
BRUZZONE G., Composti dell'Erbio con i metallodi del V e VI gruppo (pres. dal Socio G. B. Bonino)	» 260
COSTA G., e DE ALTI G. e LIN S., Radicali metile originati dalla decomposizione termica del CuCH_3 (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 265
COSTA G., DE ALTI G. e STEFANI L., Preparazione e decomposizione termica del Cu_2H_5 (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 267
BETTINALI C., FERRARESSO G. e STAMPACCHIA G., Termoluminescenza delle fasi idratate e anidra del solfato di calcio (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 269

LONGI P., Polimeri cristallini della N-vinil-difenilammina (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	Pag. 273
GRÜNANGER P. e VITA FINZI P., Benzonitrilossido e cianuro d'acetile (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 277
LIVREA G. e CAMBRIA A., Il comportamento dell'attività succinodeidrasica del cuore e del muscolo scheletrico del Colombo bradicardico per inanizione assoluta o per malnutrizione orizantica (pres. dal Corrisp. <i>G. Amantea</i>)	» 284
COCCO G., La struttura della whewellite (pres. dal Socio <i>G. Carobbi</i>)	» 292
MARTINIS B., Sulla tettonica delle Murge nord-occidentali (pres. dal Corrisp. <i>A. Desio</i>)	» 299
SPINELLI D., BOEGEN J. e MORPURGO C. V., Azione della Tubocurarina su alcuni tipi di inibizione (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 306
CAVAGNA G. e SAIBENE F., Accelerazione e spostamenti del tronco nella marcia a varie velocità (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 310
VATOVA A., Sulla zoocenosi <i>Lentidium</i> delle acque pecilialine del Mediterraneo (pres. dal Socio <i>A. Ghigi</i>)	» 314

COMMEMORAZIONI

SPADOLINI I., Commemorazione del Socio Gilberto Rossi	» 316
Personale accademico	» 331
Comunicazioni varie	» 332
Presentazioni di libri	» 332
Presentazione di Note e Memorie	» 334
Congressi	» 334
Relazione del Socio E. PERUCCA sulla partecipazione sua e dei suoi Collaboratori alla Conferenza IMEKO II (Budapest 25 giugno - 1° luglio 1961)	» 335
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta dell'11 novembre 1961	» 340

FASCICOLO 6.

DICEMBRE 1961.

NOTE DI SOCI

SIERPIŃSKI W., Sur les nombres premiers dont tous les chiffres sont égaux à 1	Pag. 347
NATTA G., BASSI I. W. e ALLEGRA G., Struttura cristallina del polivinilfluoruro atattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 350
MINISCI F. e QUILICO A., Sull'ossidazione del cicloesano e ciclododecano con ipoazotide (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 357

NOTE PRESENTATE DA SOCI

ZAIDMAN S., Soluzioni limitate e quasi-periodiche dell'equazione del calore non omogenea. Nota I (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 362
GALLARATI D., Sulle V_4 di S_8 i cui spazi tangenti si appoggiano a piani assegnati (pres. dal corrisp. <i>E. G. Togliatti</i>)	» 369
PEZZOLI G., Il metodo energetico nello studio dei moti ondosi (pres. dal Corrisp. <i>G. Supino</i>)	» 371

HACK M., Radio emission at 21 cm in a region close to the h and χ Persei cluster (pres. dal Socio F. Zagar)	Pag. 380
VAN RYSELBERGHE P., Potenziali ed affinità elettrochimici nella cinetica elettrica (pres. dal Corrisp. R. Piontelli)	» 391
ALLEGRA G., La struttura cristallina del bis-tricarbonilcromodifenile (pres. dal Socio G. Natta)	» 399
LORENZELLI V., Spettro di assorbimento del tricloruro di fosforo allo stato di vapore nell'ultravioletto lontano: costanti di forza e funzioni termodinamiche (pres. dal Socio G. B. Bonino)	» 416
PERALDO M., Osservazioni sugli spettri infrarossi dei carbonili di cobalto: $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (pres. dal Socio G. Natta)	» 422
ALBERTI G., Sulla permselectività di membrane inorganiche a scambio ionico costituite da fosfato di zirconio supportato su fibre di lana di vetro (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 427
BETTINETTI G. F., Preparazione di derivati decaidro-chinossalinici (pres. dal Socio A. Quilico)	» 429
MANGONI L. e BELARDINI M., Su due nuovi acidi diterpenici isolati dalla resina di <i>Grindelia robusta</i> (pres. dal Corrisp. L. Panizzi)	» 435
CARRARO F., Condizioni tettoniche del Complesso Subbrianzone in nella regione sulla sinistra della Val Stura di Demonte fra Pontebardo e Sambuco (pres. dal Socio Gb. Dal Piaz)	» 439
MARTINIS B., Caratteristiche tettoniche del Mesozoico affiorante tra Galàtone e Calimera (Lecce) (pres. dal Corrisp. A. Desio)	» 448
PAGLIAI A., L'endomeiosi in <i>Texoptera aurantiae</i> (Boyer de Foscolombe) (<i>Homoptera Alphididae</i>) (pres. dal Socio G. Cotronei)	» 455
STAGNI A., Osservazioni sulla ereditarietà del polimorfismo sessuale in <i>Chlorohydra viridissima</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona)	» 458
FRANCESCHINI P. e DE NADAI A., Gli effetti del cloramfenicolo su cellule di mammiferi coltivate <i>in vitro</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona)	» 464
BEGHELLI V., BORGATTI G. e PARMEGGIANI P. L., Sul centro che governa l'attività del reticolo negli Ovis (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	» 472
CREPAX P. e PARMEGGIANI P. L., Analisi biofisica dei fenomeni elettrici derivabili dal tetto ottico di Lucertola per effetto della stimolazione luminosa (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	» 477
AGOSTONI E., Elettromiografia del diaframma durante apnea volontaria: sua applicazione allo studio del controllo della respirazione (pres. dal Socio R. Murgaria)	» 482
GHIRARDELLI E., Nuovi risultati di esperimenti di trapianto nella regione anteriore dell'abbozzo genitale in embrioni di <i>Bufo bufo</i> (pres. dal Socio U. D'Ancona)	» 485
BLANDINO G., Le cause dell'evoluzione (pres. dal Corrisp. G. Colosi)	» 490
CAPANNA E., L'Istologia dei Primordi palliali degli Anfibi anuri. - Nota I. L'area dorso-laterale del Rospo (pres. dal Corrisp. A. Stefanelli)	» 498
Personale Accademico	» 504
Presentazione di libri	» 505
Presentazione di Note e Memorie	» 505
Congressi	» 506
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 9 dicembre 1961	» 508
Indice per Autori	» 513
Indice per materie	» 517
Indici dei fascicoli	» 520